

Reaktionsschwindung von Epoxidharz-Systemen

Dem Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

zur

Erlangung des akademischen Grades eines
Doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)

genehmigte
DISSERTATION

vorgelegt von
Diplom-Chemiker Univ. Marco Holst
aus Bremervörde

Berichterstatter:	Prof. Dr. M. Rehahn
Mitberichterstatter:	Prof. Dr. Dr. h.c. D. Braun
Tag der Einreichung:	12.09.2001
Tag der mündlichen Prüfung:	12.11.2001

Darmstadt 2001

D17

Danksagung

Diese Arbeit ist das Ergebnis vielfältiger Diskussionen und Vorschläge bezüglich Realisierung der Experimente wie Interpretation der Ergebnisse. In diesem Sinne danke ich:

Prof. Dr. Dr. h.c. D. Braun und Prof. Dr. M. Rehahn für den wissenschaftlichen Anstoß zu der vorliegenden Arbeit, die hervorragende Betreuung und stete Diskussionsbereitschaft,

Dr. I. Alig für die hervorragende Betreuung und Diskussionsbereitschaft sowie für die Herstellung von Industriekontakten, aus denen wertvolle Inhalte dieser Arbeit entstanden sind,

Dr. U. Berghoff (OMYA GmbH) und Dr. M. Weber (BASF) für die zur Verfügung gestellten Substanzen,

M. Wenzel für die sehr gute Zusammenarbeit während der gesamten Zeit und die vielen Ideen, die in die Arbeit eingegangen sind,

M. Rüllmann für das Interesse an dieser Arbeit und Messungen mit der Kleinwinkellichtstreuung

I. Zechner, C. Hock, A. Ludwig, Dr. H. Kothe, K. Rode und T. Ruhl für die tatkräftige Unterstützung und die Durchführung von Messungen,

den MitarbeiterInnen in den Arbeitskreisen Chemie und Physik für ein kontinuierliches angenehmes, manchmal inspirierendes Arbeitsklima,

R. Einsiedler und W. Mohr für das Fehlerfinden in der vorliegenden Arbeit
und schließlich ganz besonders meiner Frau.

Diese Arbeit wurde am Deutschen Kunststoff-Institut unter Leitung von Prof. Dr. M. Rehahn in der Zeit von April 1999 bis September 2001 durchgeführt.

1	Einleitung und Zielsetzung	1
2	Theoretische Grundlagen	5
2.1	Härtungsreaktionen von Epoxidharz-Systemen.....	5
2.1.1	Härtung in Gegenwart von Säureanhydriden.....	5
2.1.2	Reaktionsmechanismen in Gegenwart von Säureanhydriden und Beschleunigern.....	5
2.1.2.1	Beschleunigte Härtung mit tertiären Aminen.....	7
2.1.2.2	Beschleunigte Härtung mit Imidazolen.....	10
2.2	Makroskopische Betrachtung der Vernetzung von Epoxidharz-Systemen.....	12
2.3	Schwindung von Epoxidharz-Systemen	14
2.4	Konzepte zur Reduzierung der Schwindung.....	16
2.4.1	Auswahl der Monomeren.....	16
2.4.2	Expandierende Monomere	17
2.4.3	Low-Profile-Additive.....	17
2.4.4	Anorganische Füllstoffe.....	18
2.5	Chemisch induzierte Phasenseparation.....	18
2.5.1	Phasenverhalten binärer Polymermischungen.....	19
2.5.2	Flory-Huggins-Theorie.....	22
3	Entwicklung eines Dilatometers zur Untersuchung reaktiver Systeme	27
3.1	Meßprinzip und Funktionsweise.....	28
3.2	Bestimmung der Reaktionsschwindung.....	31

3.2.1	Auswertung der Daten.....	31
3.2.2	Statistische Fehler.....	32
3.2.3	Systematische Fehler.....	34
3.3	Bestimmung des Volumenausdehnungskoeffizienten.....	42
3.3.1	Auswertung der Daten.....	42
3.3.2	Statistische und systematische Fehler.....	46
3.4	Probenherstellung	47
3.5	Einsatzbereich.....	47
4	Experimentelle Vorgehensweise	49
4.1	Physikalisch-chemische Untersuchungsmethoden	49
4.1.1	Differenzkalorimetrie	49
4.1.2	Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie.....	50
4.1.3	Dynamisch-mechanische Analyse.....	51
4.1.4	Maldi-TOF-Massenspektrometrie.....	51
4.2	Mikrostrukturelle Untersuchungsmethoden	51
4.2.1	Lichtmikroskopie.....	51
4.2.2	Rasterelektronenmikroskopie.....	52
4.2.3	Transmissionselektronenmikroskopie.....	52
4.2.4	Kleinwinkellichtstreuung.....	52
4.2.5	Röntgenweitwinkelstreuung.....	52
4.3	Mechanische Prüfung	52
4.4	Molekular-dynamische Rechnung	53

5	Untersuchungen an einem Modellsystem	55
5.1	Charakterisierung der Ausgangsverbindungen	55
5.2	Infrarotspektroskopische Verfolgung der Reaktion des Epoxidharz- Systems	59
5.3	Härtungstemperatur und Beschleunigeranteil als Reaktionsparameter	65
5.3.1	Differenzkalorimetrie	66
5.3.2	Bestimmung der Geschwindigkeitsgleichung	68
5.3.3	Aktivierungsenergien und Häufigkeitsfaktoren	74
5.3.4	Aktivierungsenergie als Funktion der Reaktionszeit	77
5.3.5	Zeitlicher Verlauf der Glasübergangstemperatur	81
5.3.6	Di-Benidetto-Gleichung	83
5.3.7	Nachhärtung	87
5.3.8	Gelierung	89
5.3.9	Zeitaufgelöste Reaktionsschwindung	91
5.3.10	Rasterelektronenmikroskopie	94
5.4	Reaktionsschwindung als Funktion des Umsatzes	95
5.5	Ableitung eines physikalischen Modells für die Reaktionsschwindung	98
5.6	Chemischer und thermischer Volumenbeitrag bei nichtisothermer Härtung	103
5.7	Volumenausdehnungskoeffizient	106
5.7.1	Volumenausdehnungskoeffizienten der Edukte und Produkte	106
5.7.2	Volumenausdehnungskoeffizient während der Härtung	108
5.8	Variation der molaren Anteile der Harz- und Härterkomponente	111

5.8.1	Infrarotspektroskopie	112
5.8.2	Differenzkalorimetrie	113
5.8.3	Dynamisch-mechanische Analyse.....	119
5.8.4	Zeitaufgelöste Reaktionsschwindung.....	123
6	Modifizierung der Molekülstruktur der Monomeren	129
6.1	Molekülstruktur der Harzkomponente	129
6.2	Molekülstruktur der Härterkomponente.....	132
6.3	Kettenlänge der Harzkomponente.....	136
6.4	Funktionalität der Harz- und Härterkomponente	138
7	Verhalten eines Härters am Schmelzpunkt	149
8	Modellsystem mit anorganischen Füllstoffen	155
9	Modellsystem mit thermoplastischen Füllstoffen	167
9.1	Nichtreaktives Polysulfon	167
9.1.1	Phasendiagramm nach der Flory-Huggins-Theorie.....	168
9.1.2	Endmorphologie in Abhängigkeit vom Füllstoffgehalt.....	174
9.1.3	Endmorphologie in Abhängigkeit vom Molekulargewicht des Füllstoffes.....	178
9.1.4	Strukturbildung.....	180
9.1.5	Kleinwinkellichtsteuerung.....	187
9.2	Endmorphologien mit reaktiven Polysulfonen.....	191
9.3	Vergleich reaktiver und nichtreaktiver Polysulfone	194
9.3.1	Reaktionskinetik.....	194

9.3.2	Reaktionsschwindung.....	198
9.3.3	Mechanische Moduln und Glasübergangstemperaturen.....	201
9.3.4	Kerbschlagzähigkeit	205
10	Zusammenfassung	209
11	Literatur	213

Abkürzungen und Symbole

Chemische Verbindungen

A	Säureanhydrid
BDMA	Benzyl dimethylamin
C	Katalysator
DGEBA	Bisphenol A Diglycidylether
DHB	2,4-Dihydroxybenzoesäure
2,4-EMI	2-Ethyl-4-methylimidazol
E	Epoxidverbindung
HPA	Hexahydrophthalsäureanhydrid
PEI	Polyetherimid
PES	Polyethersulfon
PGE	Phenylglycidylether
PHA	Phthalsäureanhydrid
PPE	Poly-2,6-dimethyl-1,4-phenylenether
PSU	Polysulfon
PVAC	Polyvinylacetat

Physikalische Größen

A	Amplitude
a, b	Konstanten
$A_{1,2}$	Häufigkeitsfaktoren
b	Anpassungsparameter

c	Konzentration
d	Abstand der funktionellen Gruppen
$E(\nu)$	Extinktion
E_A	Aktivierungsenergie
f	Frequenz
F	Fläche
f_{av}	Funktionalitätsfaktor
$f_d(p)$	Diffusionsfunktion
f_{EPOXID}	Funktionalität der Harzkomponente
G'	Speichermodul des komplexen Schubmoduls
G''	Verlustmodul des komplexen Schubmoduls
h	Index der Meßpunktreihe
H	Füllstand
I	Intensität
k_1, k_2	Geschwindigkeitskonstante
k_{exp}	experimentelle Geschwindigkeitskonstante
l	Dicke der Probe
L	Länge
m	Steigung
M	Meßgröße
m, n	Reaktionsordnungen
M_n	zahlenmittlere Molmasse
M_w	gewichtsmittlere Molmasse

n	Repetiereinheit
N	Polymerisationsgrad
\bar{n}	zahlenmittlere Repetiereinheit
p	Umsatz
P	Periode
p_{end}	Endumsatz
p_{gel}	Gelierungsumsatz
p_{glas}	Glasübergangsumsatz
q	Streuvektor
q_{m}	Streuvektor mit maximaler Intensität
$Q(t)$	zeitlicher Verlauf der Reaktionswärme
Q_{ges}	gesamte Reaktionswärme
Q_{R}	Reaktionswärme des Nachhärtens
r	Küvettenradius
R	allgemeine Gaskonstante
R	Partikelradius
\bar{R}	mittlerer Radius
S	Reaktionsschwindung
S_{end}	Endwert der Reaktionsschwindung
$S_{p=1}$	Reaktionsschwindung für Umsatz $p = 1$
t	Zeit
T	Temperatur
T_{G}	Glasübergangstemperatur

t_{gel}	Gelierungszeit
t_{glas}	Glasübergangszeit
T_{m}	maximale Temperatur
V	Volumen
V_{r}	Referenzvolumen
x	Beschleunigeranteil
x_{eq}	Äquivalentmolenbruch
α	Längenausdehnungskoeffizient
α_{n}	Schlagzähigkeit
β	Heizrate
χ	Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter
Δd	Standardabweichung des Abstandes der funktionellen Gruppen
ΔG_{m}	freie Mischungsenthalpie
ΔH_{m}	Mischungsenthalpie
$\Delta S/\Delta p$	auf den Umsatz normierte Reaktionsschwindung
ΔS_{m}	Mischungsentropie
$\Delta S_{\text{m}}^{\text{komb}}$	kombinatorischer Anteil der Mischungsentropie
ΔT	Temperaturänderung
ΔV	Volumenänderung
$\Delta V(t)$	thermische Volumenänderung während der Reaktion
$\Delta V(t)_{\text{chem}}$	Volumenänderung aufgrund einer chemischen Reaktion

$\Delta V(t)_{\text{ges}}$	Gesamt volumenänderung
$\Delta V/V$	normierte Volumenänderung
ε	Extinktionskoeffizient
Φ	Volumenbruch
Φ_{Harz}	Volumenanteil der Harzkomponente
Φ_{krit}	kritischer Punkt
Φ_{PSU}	Volumenanteil des Polysulfons
γ	Volumenausdehnungskoeffizient
Γ	Gewichtsanteil
η	Viskosität
φ	Phasenverschiebung
λ	materialabhängiger Parameter aus der Di-Benidetto-Gleichung
Λ	mittlerer Interdomänenabstand
μ	chemisches Potential
\overline{M}	zahlenmittlere Molmasse zwischen zwei Verknüpfungspunkten des Netzwerkes
ν	Wellenzahl
θ	Streuwinkel
ρ	Dichte

1 Einleitung und Zielsetzung

Als Epoxidharze bezeichnet man organische Verbindungen mit mehr als einer Oxiran-Gruppe pro Molekül. Es handelt sich in den meisten Fällen um niedermolekulare Ausgangsstoffe, die mit reaktiv abgestimmten Härterkomponenten in sogenannten Harz/Härter-Systemen oder alleine durch Polymerisation der Oxiran-Gruppe für die Herstellung von häufig stark vernetzten Makromolekülen eingesetzt werden [1].

Epoxidharz-Systeme stellen eine bedeutende Klasse duromerer Werkstoffe dar. Sie sind vielseitige Materialien und werden z. B. in der Elektrotechnik, Automobiltechnik oder auch im Bauwesen eingesetzt [2]. Aufgrund ihrer elektrischen, mechanischen und korrosiven Schutzwirkung sowie ihrem guten Haftungsverhalten finden sie Verwendung als Verkapselungsmaterialien und als Klebstoffe [3].

Die Gebrauchseigenschaften verarbeiteter Epoxidharz-Systeme ergeben sich weitestgehend aus ihrer dreidimensional vernetzten Struktur. Sie zeichnen sich durch sehr hohe Härte und Steifigkeit sowie durch gute Temperatur-, Chemikalien-, Witterungs- und Wärmeformbeständigkeit aus [4]. Bei vorgegebener chemischer Struktur wird dabei das Niveau dieser Eigenschaften wesentlich durch den Grad der Vernetzung bestimmt. Aus der Vernetzungsdichte resultieren jedoch auch Nachteile im Eigenschaftsprofil. Die chemische Vernetzung bewirkt u. a. den für diese Systeme charakteristischen Volumenschwund während der Härtung und führt zu ungünstigen Werten für Zähigkeit und Dehnbarkeit der gehärteten Produkte [5-7].

In der Technik wird eine große Auswahl unterschiedlich strukturierter Epoxidharze und Härter eingesetzt, um die Werkstoff-Eigenschaften gezielt einzustellen. Gängige Systeme bestehen aus Epoxidharzen auf Basis von Bisphenol A, den Phenolnovolaken, den Resorcin-diglycidylethern sowie den cycloaliphatisch aufgebauten Harzen. Als Reaktionspartner der Epoxidharze werden unterschiedliche Härter wie z.B. Säureanhydride, Amine oder phenolhaltige Verbindungen verwendet. Darüber hinaus nehmen Katalysatoren wie z. B. tert.-Amine, Organophosphine, Lewisbasen und -säuren, die häufig als Härtungsmittel den Epoxidharz-Systemen zugesetzt werden, Einfluß auf die Eigenschaften des gehärteten Produktes. Damit ergibt sich eine sehr große Vielfalt an Strukturkombinationen, deren Ziel es ist, das Eigenschaftsspektrum zu erweitern, ohne dabei die bereits erwähnten positiven Eigenschaften

zu beeinträchtigen. Im Vordergrund stehen dabei häufig die Verbesserung der Schlagzähigkeit und die Verringerung der Volumenschwindung.

Die Schwindungsreduzierung bei Epoxidharz-Systemen hat besonders im Zuge der Miniaturisierung elektronischer Bauteile an Bedeutung gewonnen. Für die Verkapselung dieser Bauteile sind schwindungsarme Werkstoffe erforderlich, damit geringe Spannungen zwischen Substrat und Ummantelung erreicht werden können [8-14]. Auch im Bereich der Lithographie [15] und bei Zahnfüllungen [16] ist ein schwindungsarmer Kunststoff eine wichtige Voraussetzung für einen qualitativ hochwertigen, spannungsarmen Werkstoff. Obwohl Untersuchungen zur Schwindung von Epoxidharz-Systemen seit langem durchgeführt werden - es handelt sich überwiegend um Dichtemessungen vor und nach der Reaktion - sind die physikalischen und chemischen Gründe für das Auftreten der Schwindung wenig untersucht. Daher basiert das industrielle Vorgehen, schwindungsarme Systeme herzustellen, in der Regel auf empirischen Ansätzen. Eine detaillierte Beschreibung von Konzepten zur Reduzierung der Schwindung wird in Abschnitt 2.4 gegeben.

Um die Einflußgrößen der chemisch bedingten Reaktionsschwindung von Epoxidharz-Systemen zu verstehen, muß die Reaktionsschwindung getrennt vom thermischen Volumenbeitrag der Aufheiz- und Abkühlphase bestimmt werden. Ausgangspunkt dieser Arbeit war es deshalb, ein Dilatometer zu entwickeln, mit dem die Reaktionsschwindung während der isothermen Härtung von Epoxidharz-Systemen verfolgt werden kann. Wesentliche Voraussetzungen dafür waren die universelle Einsetzbarkeit für transparente sowie intransparente Systeme, Zeitauflösung im Sekunden-Bereich und einfache Durchführung und Auswertung der Messungen. Darüber hinaus sollte dieses Dilatometer eine von der Reaktionsschwindung getrennte Verfolgung des Volumenausdehnungskoeffizienten reaktiver Systeme ermöglichen.

Das Hauptziel dieser Arbeit war es, die Reaktionsschwindung von Epoxidharz-Systemen und deren wichtigste Einflußgrößen besser zu verstehen. Dazu wurden ausschließlich Epoxidharz-Systeme mit Säureanhydriden als Härter unter Verwendung des basischen Beschleunigers 2-Ethyl-4-methyl-imidazol untersucht.

Zunächst wurde die Reaktionsschwindung an einem Modellsystem bestimmt, das aus Bisphenol A Diglycidylether als Harzkomponente und Hexahydrophthalsäureanhydrid als Härterkomponente besteht. Der ergänzende Einsatz gängiger Methoden wie Infrarot-

spektroskopie, Differenzkalorimetrie, dynamisch-mechanische Analyse und Mikroskopie hatte das Ziel, die Abhängigkeiten der Kinetik und der Materialeigenschaften des Modellsystems von den Härtungsparametern Temperatur, Beschleunigeranteil und dem molaren Anteil der Harz- und Härterkomponente zu verstehen. Aus den Resultaten sollten die Zusammenhänge zwischen der Reaktionsschwindigkeit und dem Umsatz sowie der Reaktionsschwindigkeit und den mechanischen Eigenschaften ermittelt werden, da systematische Untersuchungen hierzu ausstehen. Ein physikalisches Modell zur Beschreibung der Reaktionsschwindigkeit von Epoxidharz-Systemen ist derzeit nicht bekannt und wurde in der vorliegenden Arbeit abgeleitet. Des weiteren sollte an diesem System der bisher nicht bekannte Verlauf des Volumenausdehnungskoeffizienten während der Reaktion untersucht werden.

Ein weiterer wichtiger Aspekt der vorliegenden Arbeit ist der Einfluß der Modifizierung von Epoxidharz-Systemen auf die Reaktionsschwindigkeit. Dazu wurden drei unterschiedliche Konzepte verfolgt: die Änderung der Molekülstruktur der Monomeren, der Einsatz anorganischer Füllstoffe und schließlich die Verwendung von Thermoplasten als organische Füllstoffe.

Bisher ist in der Literatur kein Weg beschrieben, mit dem Reaktionsschwindungen von unterschiedlichen Epoxidharz-Systemen miteinander verglichen werden können. Deshalb wurde eine normierte Reaktionsschwindigkeit eingeführt. Damit sollten Zusammenhänge zwischen dem Reaktionsschwindungsverhalten des Epoxidharz-Systems und den Molekülstrukturen der Monomeren abgeleitet werden, die eine Abschätzung der Einflüsse wie z.B. Anzahl und Abstand der funktionellen Gruppen, Größe des Grundgerüsts sowie Art und Größe sperriger Seitengruppen auf die Reaktionsschwindigkeit ermöglichen. Ferner sollte geklärt werden, wie sich der Schmelzvorgang eines Härters während der Härtung eines Epoxidharz-Systems auf die Reaktionsschwindigkeit auswirkt.

Untersuchungen am mit unterschiedlichen anorganischen Füllstoffen modifizierten Modellsystem hatten das Ziel, den Einfluß der Strukturaktivität nichtreaktiver Füllstoffe auf die Reaktionsschwindigkeit des Modellsystems zu untersuchen. Hierbei sind besonders die Einflüsse des Füllstoffgehaltes, der Partikelform, der Partikelgröße und der Sedimentation von Interesse. In diesem Rahmen wurde eine Modellvorstellung eingeführt, die das vom ideal gefüllten System abweichende Reaktionsschwindungsverhalten für unterschiedliche Füllstoffgehalte beschreibt.

Die Verwendung von Polysulfon als organischem Füllstoff ist von besonderem Interesse, da hierbei das Modellsystem als „reaktives Lösungsmittel“ dient und deshalb der Viskositätsanstieg geringer ist als bei anorganischen Füllstoffen. Das System ist also leichter zu verarbeiten. Während der Polymerisation kann es zu einer chemisch induzierten Phasenseparation in dem Gemisch kommen. Es war zu klären, ob das Auftreten dieser Entmischung unter anderem durch die Auswahl der Endgruppen des Polysulfons und deren Gehalt beeinflusst wird. Zudem war von Interesse, wie sich die Entmischung auf die Reaktionsschwindigkeit und die mechanischen Eigenschaften wie z. B. Glasübergangstemperatur, Kerbschlagzähigkeit und Modulwerte auswirkt.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Härtungsreaktionen von Epoxidharz-Systemen

In Gegenwart einer Vielzahl nukleophiler und elektrophiler Reagenzien stellen Epoxide hochreaktive Verbindungen dar. Reaktionen von Epoxidharz-Systemen wurden bereits intensiv untersucht [2,3,4]. Im folgenden werden Härtungsreaktionen von Epoxidharz-Systemen, die aus einer Harz- und einer Härterkomponente bestehen, vorgestellt. Dabei wird speziell ein Überblick zu den Härtungsreaktionen von Epoxidharzen in Anwesenheit von Säureanhydriden gegeben.

2.1.1 Härtung in Gegenwart von Säureanhydriden

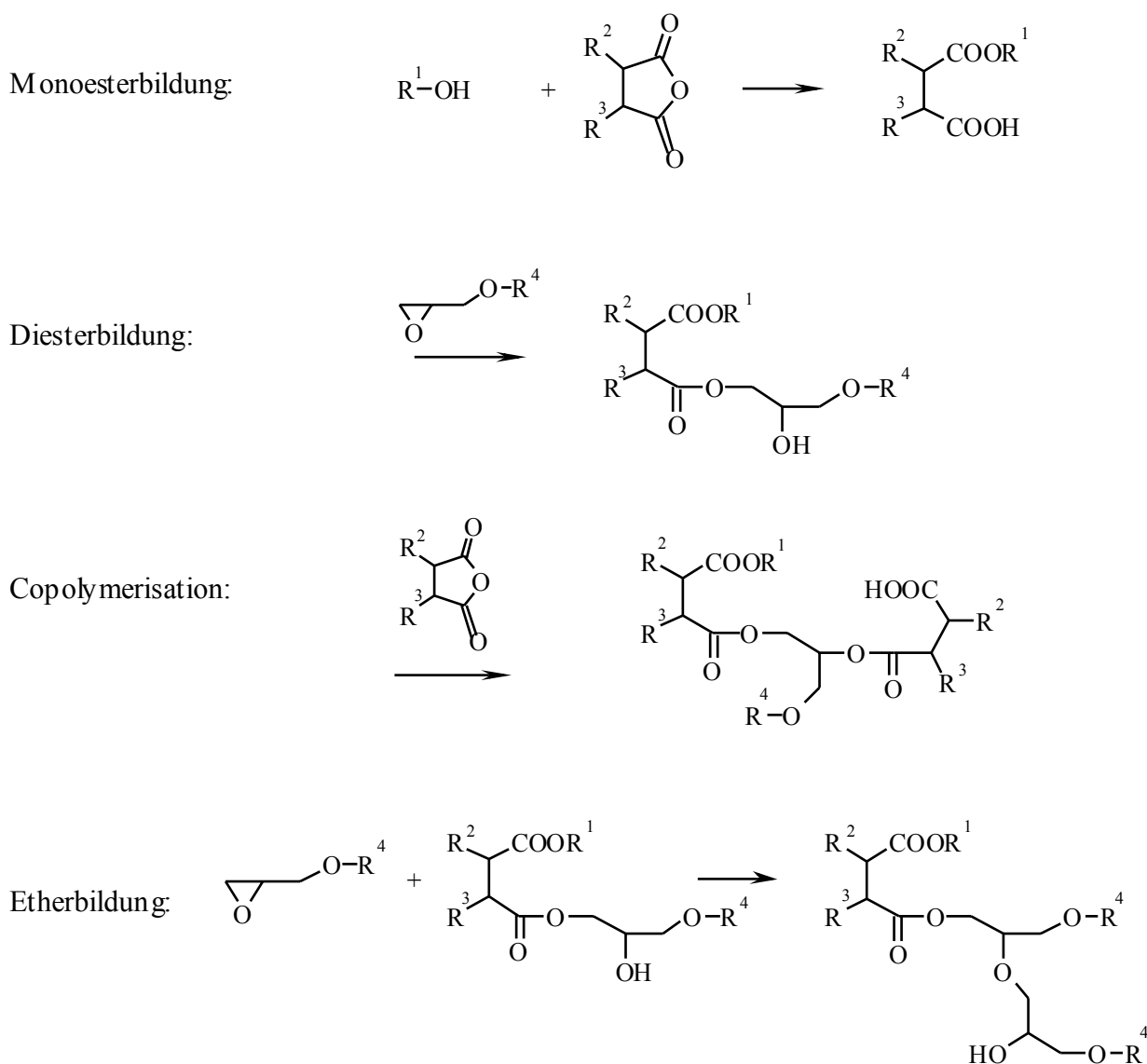
Die nicht-katalysierte Umsetzung von Säureanhydriden mit Epoxidverbindungen ist gut untersucht [17,18]. Die Polymerisation ist in *Schema 2.1* dargestellt. Sie startet mit der Umsetzung des Säureanhydrids mit einer Hydroxy-Gruppe des Epoxidharzes zu einem Dicarbonsäuremonoester, der nachfolgend als Monoester bezeichnet wird. Die freie Carboxy-Gruppe des Monoesters setzt sich mit einer Epoxidgruppe unter Bildung eines Diesters und einer neuen Hydroxy-Gruppe um. Anschließend verläuft die Reaktion gemäß einer alternierenden Copolymerisation, bei der ein vernetzter Polyester entsteht. Aufgrund der Konzentrationszunahme der Hydroxy-Gruppen durch die Diesterbildung kann hierbei ein autokatalytischer Effekt auftreten [19,20]. Die unterste Reaktion in *Schema 2.1* zeigt die Etherbildung von Epoxiden mit einer Hydroxy-Gruppe. Sie stellt normalerweise eine Nebenreaktion dar, die nur dann bedeutend zur Reaktion beiträgt, wenn die Epoxidverbindung im Überschuss vorliegt [21,22].

2.1.2 Reaktionsmechanismen in Gegenwart von Säureanhydriden und Beschleunigern

Wenn, wie in der Anwendung üblich, zusätzlich basische bzw. saure Beschleuniger¹ zur Härtung eingesetzt werden, verschiebt sich das Verhältnis von Ester- und Etherbildung.

¹ Es wird anstatt des Begriffes Katalysator der Begriff Beschleuniger verwendet, da während der Härtung die katalytisch aktive Spezies in das Netzwerk häufig irreversibel eingebaut wird.

2.1 Härtungsreaktionen von Epoxidharz-Systemen



Schema 2.1: Reaktionen einer Epoxidverbindung mit einem Dicarbonsäureanhydrid in Gegenwart einer alkoholischen Komponente [17,18].

Bei Verwendung eines basischen Beschleunigers trägt bevorzugt die Esterbildung [23,24], in Gegenwart eines sauren Beschleunigers die Etherbildung zur Netzwerkbildung bei [4]. Der Mechanismus der Reaktionen verläuft dann gemäß einer von anionischen bzw. kationischen Intermediaten getragenen Polyaddition [4]. Es handelt sich hierbei um einen Stufenmechanismus. Auf die kationische Polyaddition wird nicht eingegangen, da in dieser Arbeit ausschließlich basische Beschleuniger Einsatz finden. Als basische Beschleuniger

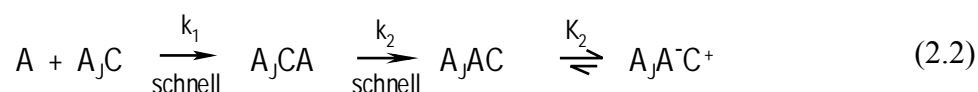
eignen sich z.B. tert.-Amine, Imidazole, andere stickstoffhaltige Verbindungen oder Phosphine [25]. Obwohl die basisch beschleunigte Härtung von Epoxidharzen mit Säureanhydriden in den letzten Jahren intensiv untersucht wurde [23,24,26-35], ist der Reaktionsmechanismus nicht abschließend geklärt, so daß verschiedene Modellvorstellungen existieren.

2.1.2.1 Beschleunigte Härtung mit tertiären Aminen

Basierend auf den Arbeiten von Tanaka *et al.* [23,24] und Luston *et al.* [27,34] gehen Koenig *et al.* [26] davon aus, daß Hydroxy-Gruppen als Cokatalysator bei der Polymerisation mitwirken (siehe *Schema 2.2*). Die Autoren nehmen an, daß die Hydroxy-Gruppe die Polymerisation initiiert. Zunächst bildet sich aus dem Säureanhydrid A, der Epoxidverbindung E und der Hydroxy-Gruppe eine dissoziierte Alkohol-Zwischenstufe A_J. Diese steht im chemischen Gleichgewicht mit einem Alkoholkomplex A_JC, an dessen Alkohol-Gruppe ein tert. Amin C über Wasserstoffbrückenbindungen bindet:



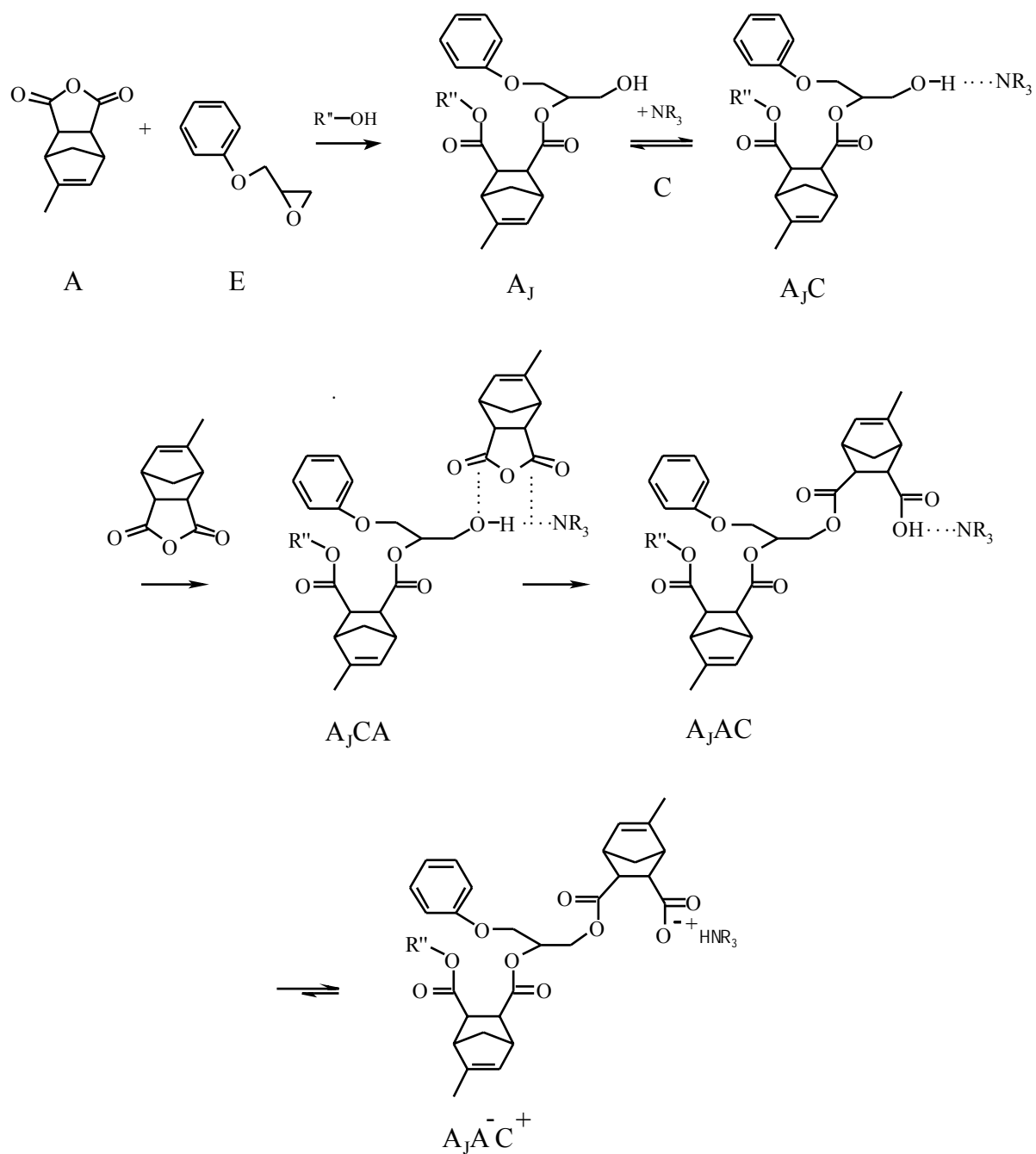
Danach bindet das Säureanhydrid A ebenfalls über Wasserstoffbrückenbindungen an dem Komplex A_JC. Es bildet sich ein ternärer Übergangszustand A_JCA, der sich zu einem Carbonsäure/tert.-Amin-Komplex A_JAC umlagert. Der Komplex A_JAC steht wiederum mit seinem Salz A_JAC⁺ im chemischen Gleichgewicht. Diese Abfolge, die als Reaktionsschema in *Schema 2.2* dargestellt ist, kann durch eine Serie von Reaktionen beschrieben werden:



Es wird angenommen, daß die Insertion der Epoxidverbindung E in den Komplex A_JAC den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Polymerisation darstellt (nicht in *Schema 2.2* dargestellt). Das Produkt A_{J+1}C besteht dann wieder - wie zu Beginn der Reaktion - aus einem dissoziierten Alkohol, der weiterreagieren kann:

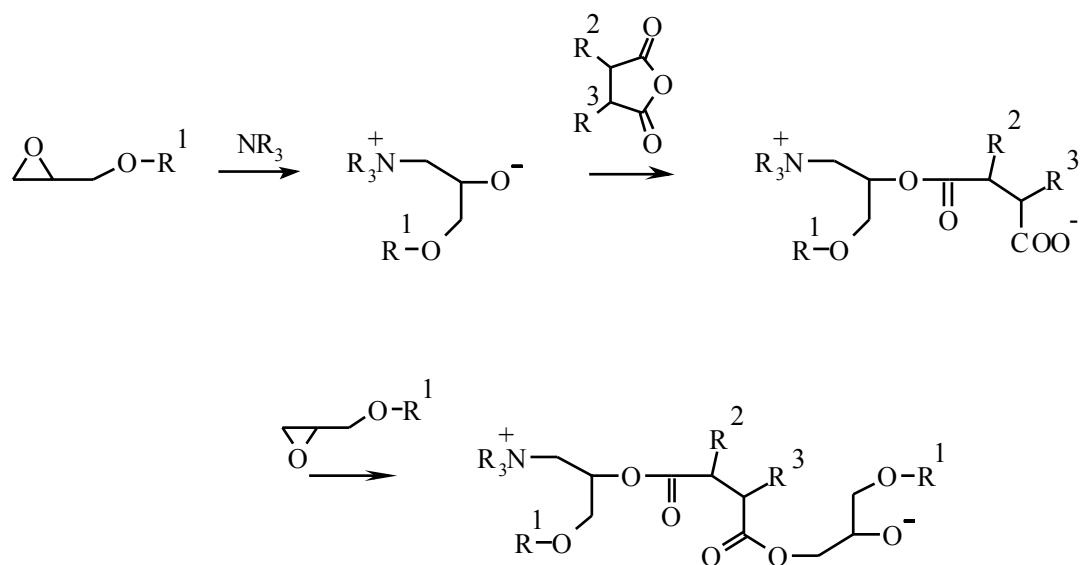


2.1 Härtungsreaktionen von Epoxidharz-Systemen



Schema 2.2: Reaktionsmechanismus eines Phenylglycidylethers mit 4-Methyl-norbornen-2,3-dicarbonsäureanhydrid in Gegenwart eines tert.-Amins und eines Alkohols nach Koenig et al. [26].

Matejka *et al.* konnten mit NMR-Untersuchungen die Reaktion eines tert.-Amins mit Epoxiden an Modellverbindungen nachweisen [36]. Sie leiteten daraus den in *Schema 2.3* dargestellten Reaktionsmechanismus ab. Ihrer Meinung nach bildet das tert.-Amin mit dem Epoxid ein Zwitterion, dessen Alkoholat-Gruppe mit einem Säureanhydrid reagiert. Die entstandene

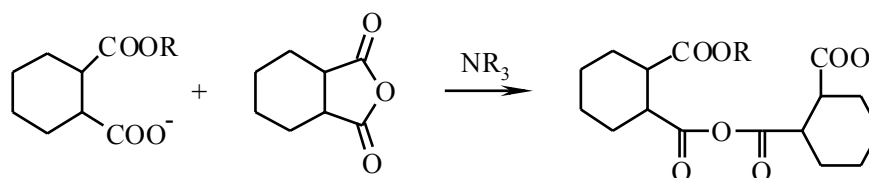


Schema 2.3: Reaktionsmechanismus einer Epoxidverbindung mit einem Säureanhydrid in Gegenwart eines tert.-Amins nach Matejka *et al.* [36].

Carboxylat-Gruppe reagiert wiederum mit einer Epoxidverbindung, so daß von neuem eine Alkoholat-Gruppe gebildet wird. Da das tert.-Amin irreversibel am Epoxid gebunden wird, entspricht die Anzahl der wachsenden Ketten der Anzahl an Initiator-molekülen. Damit verläuft diese Copolymerisation nach dem Mechanismus einer lebenden anionischen Polymerisation.

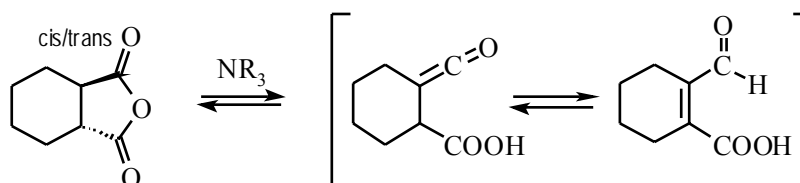
Steinmann *et al.* [29] untersuchten die Reaktion von Phenylglycidylether (PGE) und Hexahydrophthalsäure (HHPA) in Gegenwart von Benzoldimethylamin (BDMA). Sie stellen fest, daß die Carboxylat-Endgruppe der wachsenden Kette nicht nur mit dem Epoxid sondern auch mit dem Säureanhydrid unter Bildung von Anhydrid-Kettensegmenten reagiert (siehe *Schema 2.4*). Der Anteil der Anhydrid-Kettensegmente beträgt 2% bis 8%. Diese Segmente bleiben natürlich einer Weiterreaktion mit Epoxiden zugänglich.

2.1 Härtingsreaktionen von Epoxidharz-Systemen



Schema 2.4: Anhydrid-Kettensegmentbildung während der sauren Härtung des Phenylglycidylethers (PGE) mit Hexahydrophthalsäureanhydrid (HHPA) in Gegenwart des tert.-Amins Benzyl dimethylamin (BDMA) [29].

Weiterhin wurde, wie in *Schema 2.5* zu sehen ist, eine Isomerisierung von cis-HHPA zu trans-HHPA in Gegenwart von BDMA nachgewiesen. Diese Isomerisierung kann in Abhängigkeit von den Randbedingungen bis zu 50% betragen. Steinmann *et al.* schlagen vor, daß die Isomerisierung von cis-HHPA über ein Keten verläuft. Allerdings ist genauso denkbar, daß Spuren von Wasser eine Ringöffnung des Säureanhydrides bewirken und zu der Isomerisierung beitragen.



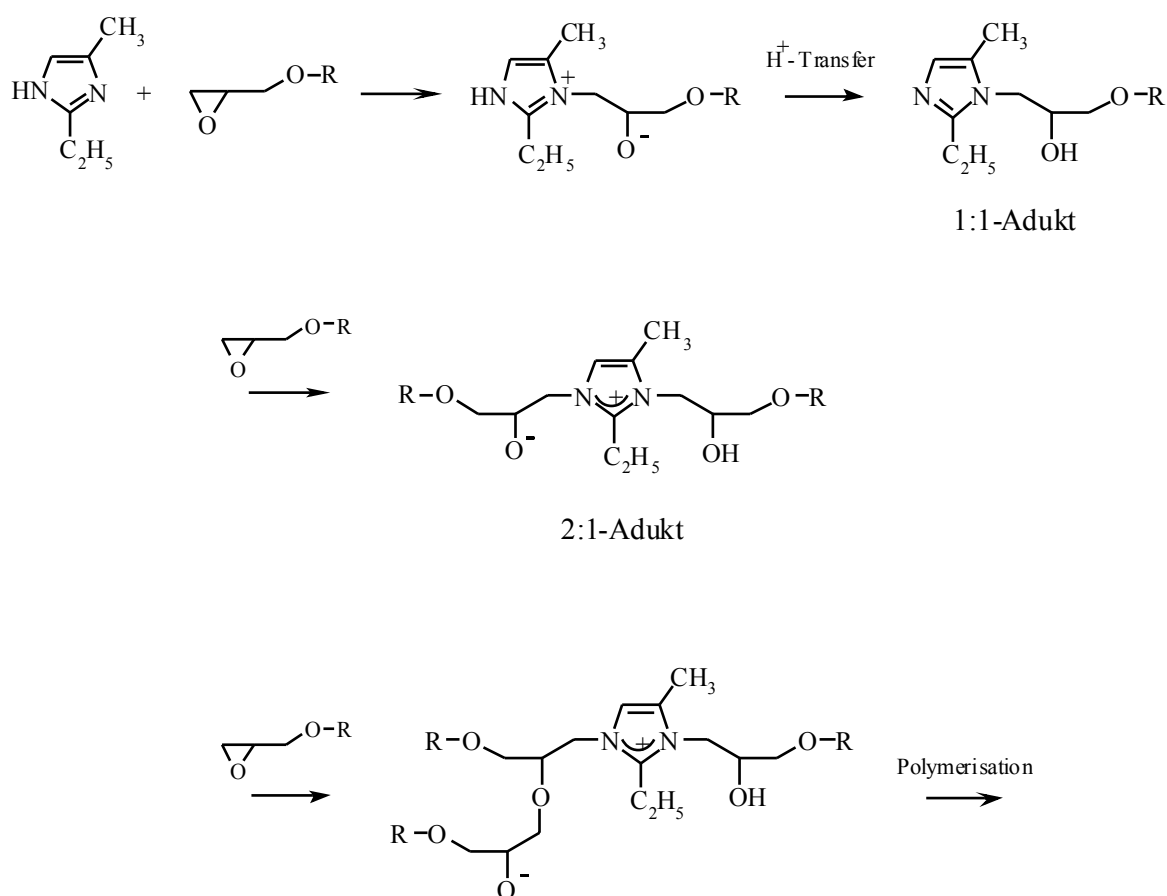
Schema 2.5: Isomerisierung von Hexahydrophthalsäureanhydrid (HHPA) in Gegenwart von Benzyl dimethylamin (BDMA) [29].

Weiterführende Untersuchungen von Timm *et al.* [32,33] zeigen, daß die Reaktion zwar nach dem Mechanismus der anionischen Polymerisation verläuft, jedoch Abbruchreaktionen wie z. B. Übertragungen auftreten.

2.1.2.2 Beschleunigte Härtung mit Imidazolen

Derivate des Imidazols stellen effektive Beschleuniger für eine schnelle Härtung von Epoxidharz-Systemen bei niedrigen Temperaturen dar und kommen bevorzugt in kommerziellen Produkten zum Einsatz [37]. Die erhaltenen Netzwerkstrukturen besitzen sehr gute chemische Resistenz und elektrische Eigenschaften [38-40]. Im Vergleich zu Epoxidharz-Systemen, die mit tert.-Aminen als Beschleuniger gehärtet wurden, liegen ihre

Glasübergangstemperaturen im allgemeinen bei höheren Werten [41]. Dieses Verhalten kann auf die Wirkungsweise der Imidazole zurückgeführt werden. Der Reaktionsmechanismus ist anhand des Beispiels von 2-Ethyl-4-methyl-imidazol (2,4-EMI), das in der vorliegenden Arbeit zur Härtung verwendet wird, in *Schema 2.6* dargestellt [42-44].



Schema 2.6: Beschleunigte Härtung von Epoxidharzen durch Imidazolderivate anhand des Beispiels von 2-Ethyl-4-methyl-imidazol (2,4-EMI) [42-44].

Im ersten Schritt der Reaktion greift das Stickstoffatom (Position 3) des Imidazolderivates die Epoxidgruppe nukleophil unter Bildung eines Zwitterions an [45,46]. Durch einen sich anschließenden Protonentransfer wird ein 1:1-Adukt gebildet. Dieses reagiert mit einem weiteren Epoxid unter Bildung eines 2 : 1-Aduktes. Dieses Alkoxid-Ion stellt die eigentliche

2.2 Makroskopische Betrachtung der Vernetzung von Epoxidharz-Systemen

katalytisch aktive Spezies dar, die die Polymerisation beschleunigt. Die Aduktbildungen verlaufen nach einem Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung und sind schneller als die nachfolgende Polymerisation [47,48]. Die irreversible Bindung des Imidazolderivates an die wachsende Kette und die damit verbundene Wirkung als Vernetzungsreagenz äußert sich in sehr guten Eigenschaften wie z. B. einer hohen Glasübergangstemperatur des gehärteten Netzwerkes.

Die unterschiedlichen mechanistischen Vorstellungen zur sauren Härtung von Epoxidharz-Systemen in Gegenwart basischer Beschleuniger zeigen, daß die Härtungsreaktionen komplex sind und damit auch die dazugehörigen Kinetiken. Dementsprechend werden für diese Systeme, je nach Wahl der Komponenten, in der Literatur Reaktionsordnungen von 0 bis 4 angegeben [49].

2.2 Makroskopische Betrachtung der Vernetzung von Epoxidharz-Systemen

Ist die Funktionalität der Harz- oder Härterkomponente größer als 2, tritt bei der Härtung von Epoxidharz-Systemen Vernetzung ein, und es bilden sich nach der Aushärtung dreidimensional verknüpfte Netzwerke. In *Abb. 2.1 a* ist der Netzwerkbereich eines Epoxidharz/Säureanhydrid-Systems nach einem Bild von Batzer *et al.* [50,51] schematisch dargestellt. Das Netzwerk besteht aus einer sich abwechselnden Molekülfolge von Harz- und Härtermolekülen, die sich aus dem zuvor besprochenen Reaktionsmechanismus ergibt. Das Verhältnis der relativen Molmassen der Harz- und Härterkomponente ist dabei etwa 1 : 2. Ein Beispiel für ein solches System sind Bisphenol A Diglycidylether und Hexahydrophthalsäureanhydrid.

Lüttgert und Bonart [52] nehmen an, daß aufgrund der partiellen Vernetzung während der Reaktion Gel-Keime entstehen, die zu einer lokalen, mikroskopischen Gelierung im System führen (siehe *Abb. 2.1 b*). Zu diesem Zeitpunkt liegt die flüssige Phase neben vernetzten Bereichen vor. Sobald sich ein durchgängiges, makroskopisches Netzwerk gebildet hat, spricht man von Gelierung. Dann ist der Festkörperanteil (Gelpartikel) sehr hoch, und die Reaktionsgeschwindigkeit des Systems wird durch Diffusionsprozesse der nun hochviskosen flüssigen Phase bestimmt. Diese Phase kann unter Umständen erst lange nach dem sogenannten Gelierungspunkt, der durch den Kreuzungspunkt von G' und G'' definiert ist [132,133], eintreten. Auch wenn dieser überschritten ist, läuft die chemische Reaktion meist zunächst unbeeinträchtigt weiter. Erst später setzt dann erkennbar die Diffusionskontrolle ein. Die während der Reaktion des Harzes ansteigende Glasübergangstemperatur des Systems bewirkt

zum Ende der Reaktion eine glasartige Erstarrung. Vollständig ausgehärtete Epoxidharze zeigen bei Strukturuntersuchungen [53] und Dichtemessungen [54] Inhomogenitäten. Ihr Gefüge besteht aus unterschiedlichen Partikelgrößen, die auf die anfängliche Bildung von Gel-Keimen zurückgeführt werden.

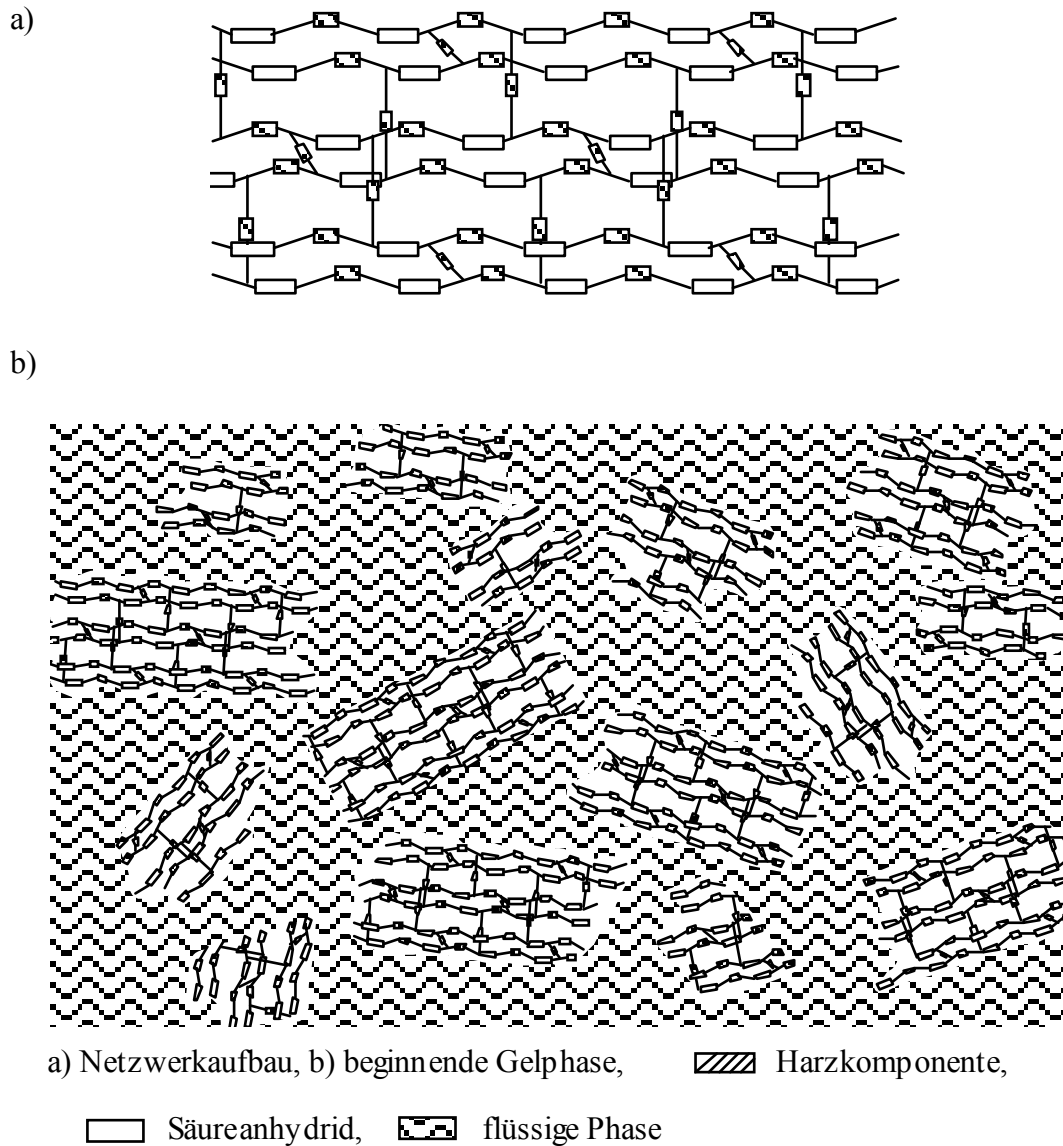


Abb. 2.1: Modell der Vernetzung eines Epoxidharzes mit Säureanhydrid. Das Verhältnis der Molmassen der Harz- und Härterkomponente beträgt etwa 2 : 1 [50,51].

2.3 Schwindung von Epoxidharz-Systemen

Die Gesamtvolumenschwindung von Epoxidharz-Systemen wird durch die Summe der Härtings- und Abkühl-schwindung beschrieben [55]. Sie wird bei 23 °C aus der Differenz der Dichten einer Probe vor und nach der Härtung in Prozent berechnet. Abb. 2.2 zeigt schematisch die Dichteänderungen eines Epoxidharz-Systems während der Härtung. Es ist die Dichte der Probe als Funktion der Temperatur aufgetragen. Die Gesamtvolumenschwindung setzt sich dabei aus den Beiträgen der thermischen Volumenexpansion der Aufheizphase (A-B), der Reaktionsschwindung während der isothermen Härtung (B-C) und der thermischen Volumenkontraktion der Abkühlphase (C-D-E) zusammen. Da der Volumenausdehnung-

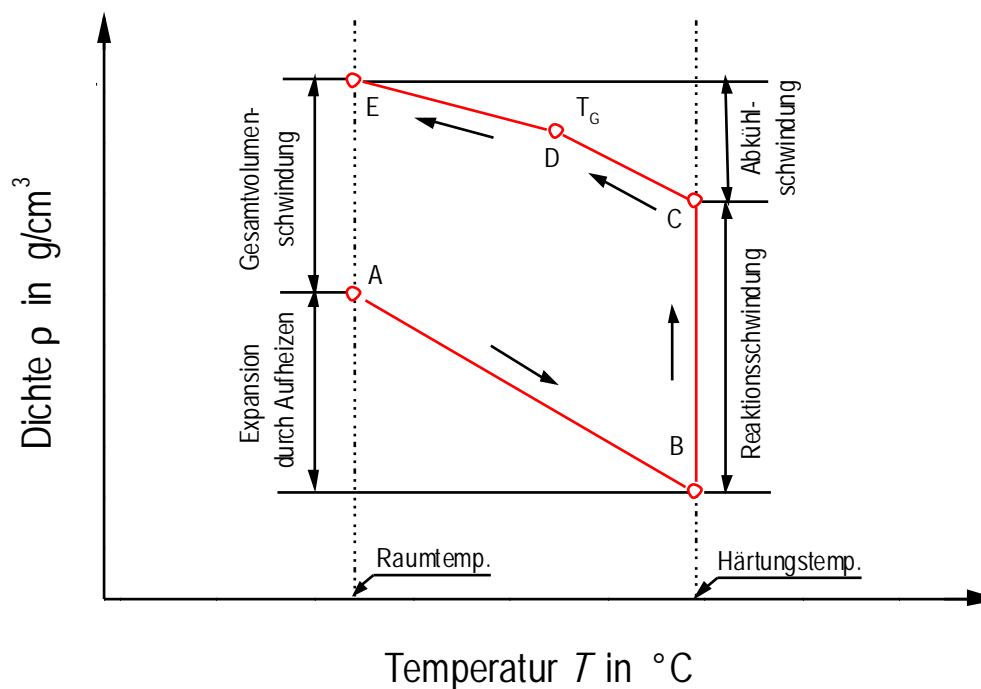


Abb. 2.2: Schematische Darstellung der Dichteänderungen eines Epoxidharz-Systems während des Aufheizens, der Härtung und des Abkühlens (in Anlehnung an [56]).

koeffizient der Eduktgemische im allgemeinen größer ist als der der ausgehärteten Epoxidharz-Systeme ober- und unterhalb der Glasübergangstemperatur (T_g), ist der Betrag der Dichteänderung der Aufheizphase größer als der der Abkühlphase. Der Wert der Reaktionsschwindigkeit hängt individuell vom gewählten System ab. Der maßgebliche Grund für die Volumenkontraktion während der Härtung ist die Bildung von kovalenten Bindungen [57]. Während der mittlere Abstand zwischen den Monomermolekülen vor der Reaktion durch ihre weitreichenden Van der Waals-Wechselwirkungen bestimmt ist, ist ihr Abstand im Polymeren durch die Länge der kovalenten Bindungen zwischen den Monomerbausteinen vorgegeben. Da kovalente Bindungen etwa eine Größenordnung kleiner sind als Van der Waals-Wechselwirkungen, nimmt das Volumen der Probe während der Reaktion ab. Der Wert der Reaktionsschwindigkeit kann durch eine Reihe von Faktoren beeinflusst werden [58]. Sie sind in Abb. 2.3 schematisch dargestellt. Dabei ist zwischen materialspezifischen und verarbeitungsspezifischen Einflußgrößen zu unterscheiden. Zu den materialspezifischen Einflußgrößen der Reaktionsschwindigkeit gehören die Harz- und Härterkomponente, der Beschleuniger sowie ein dem System eventuell zugegebener Füllstoff. Sie verändern durch ihren chemischen Aufbau

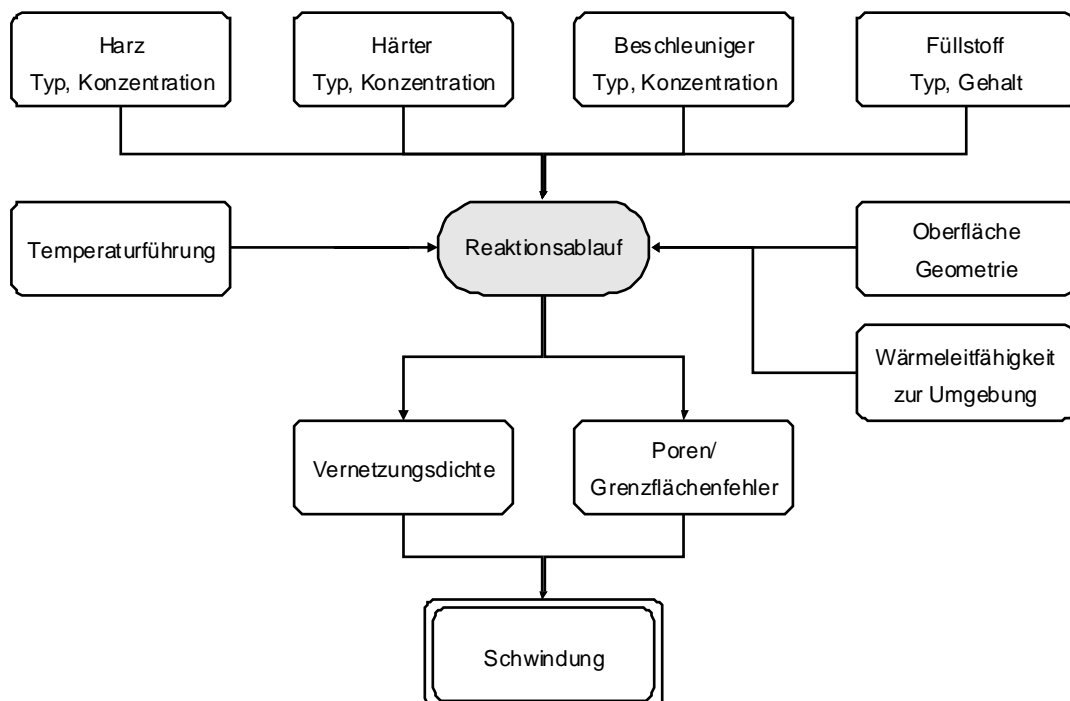


Abb. 2.3: Material- und verarbeitungsspezifische Einflußgrößen auf die Reaktionsschwindigkeit [58].

2.4 Konzepte zur Reduzierung der Schwindung

und ihre Konzentration die molekulare Struktur und die Vernetzungsdichte des Netzwerkes und damit den Wert der Reaktionsschwindung. Füllstoffe wirken vorwiegend durch ihr näherungsweise unveränderliches Volumen im Epoxidharz-System schwindungsreduzierend. Dabei ist zu beachten, daß der Elastizitätsmodul der Füllstoffe größer sein muß als der der gehärteten Netzwerke. Die verarbeitungsspezifischen Einflußgrößen wie Temperaturführung, Oberfläche und Geometrie der Probe sowie Wärmeleitung zur Umgebung bestimmen ebenfalls den Reaktionsablauf und damit die Dichte des Netzwerkes. Zusammen mit material- und fertigungsbedingten Fehlstellen wie Poren, Hohlräumen etc. nehmen sie Einfluß auf die Gesamtvolumenschwindung von Reaktionsharzen.

2.4 Konzepte zur Reduzierung der Schwindung

Die Gesamtvolumenschwindung von Reaktionsharzen verschlechtert die mechanischen Eigenschaften und die Haltbarkeit des ausgehärteten Netzwerkes [57]. So können z. B. durch die Reaktionsschwindung Poren oder Hohlräume entstehen, in die Fremdatome eindringen. Bei faserverstärkten Polymeren kann sich das Harz von der Faser lösen. Von größerer Bedeutung als die eigentliche Schwindung sind die durch die Schwindung hervorgerufenen Spannungen in den ausgehärteten Harzen. Diese können zum Versagen des Bauteiles durch Spannungsrisse führen [14]. Um die Gesamtvolumenschwindung zu verringern, wird versucht, die Reaktionsschwindung und die Abkühlenschwindung zu reduzieren [59]. Während zur Reduzierung der Abkühlenschwindung der Volumenausdehnungskoeffizient des gehärteten Harzes gesenkt werden muß, wird die Reaktionsschwindung durch die Netzwerkdicke bzw. Packungsdichte des Polymeren bestimmt. Mit einer abnehmenden Netzwerkdicke des Polymeren nimmt auch die Schwindung ab. Im folgenden werden einige Konzepte vorgestellt, mit denen die Gesamtvolumenschwindung verringert werden kann.

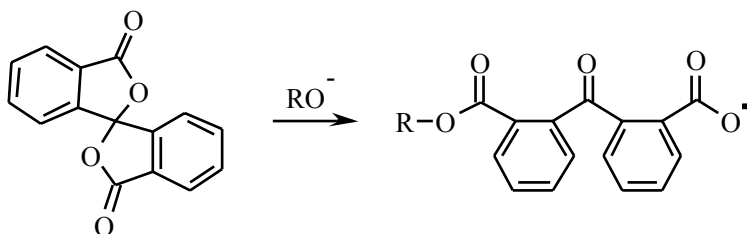
2.4.1 Auswahl der Monomeren

Die mittlere Maschenweite zwischen zwei Netzwerkpunkten kann durch den Abstand zwischen den funktionellen Gruppen der Monomeren und die Anzahl an funktionellen Gruppen pro Monomerem verändert werden. Beispiele dafür liefern Fischer *et al.* [60], Shimbo *et al.* [6,61] sowie Neumann und Becker [62]. Sie fanden heraus, daß mit zunehmender Kettenlänge und Funktionalität der Monomeren die Netzwerkmaschenweite zunimmt und sich damit die Reaktionsschwindung verringert. Auch die Größe der Monomereinheiten spielt im Hinblick

auf die Reaktionsschwindung eine wichtige Rolle. Es wird beobachtet, daß mit zunehmender Molekülgröße die Reaktionsschwindung abnimmt [63]. Das Einführen von sperrigen Seitengruppen wirkt ebenfalls reduzierend auf die Reaktionsschwindung [11,64,65]. Des weiteren nimmt Brady an [57], daß eine zunehmende Flexibilität der Monomereinheiten zusätzlich zur Schwindungsreduzierung beiträgt.

2.4.2 Expandierende Monomere

Unter dem von Bailey [66] im Jahre 1972 geprägten Begriff *expanding monomer* wird ein Monomeres verstanden, das sich während der Reaktion ausdehnt. Geeignete Substanzklassen stellen heterocyclische Spiroverbindungen wie z. B. Spiroorthoester, Spiroorthocarbonate oder Spirobislactone dar [67]. Die beobachtete reduzierte Reaktionsschwindung des Systems wird dabei auf die ringöffnende Reaktion dieser Verbindungen zurückgeführt. In *Schema 2.7* ist eine solche Reaktion anhand des Beispieles eines Spirobislactones dargestellt [68]. Dabei nimmt die Reaktionsschwindung um so mehr ab, je größer die Volumenzunahme durch die ringöffnende Reaktion ist. Durch den Einbau voluminöser Seitengruppen kann man Systeme erhalten, die keine Schwindung besitzen [69]. In einem Übersichtsartikel von Brady [57] ist die Entwicklung auf diesem Gebiet ausführlich dargestellt.



Schema 2.7: Ringöffnende Reaktion eines Spirobislactones in Gegenwart eines Alkoxid-Ions.

2.4.3 Low-Profile-Additive

Low-Profile-Additive werden ungesättigten Polyesterharzen zugesetzt, um deren Reaktionsschwindung zu kompensieren [70]. Es handelt sich dabei um Thermoplaste wie z. B. Polystyrol, Polyvinylacetat oder Polymethylmethacrylat [71-76], die mit den Edukten des Polyesterharzes mischbar sind, dann aber während der Härtung eine zweite Phase bilden. Damit sie der Reaktionsschwindung des Polyesterharzes entgegenwirken können, muß ein Temperaturmaximum während der Reaktion durchlaufen werden [58,72]. Aufgrund des Temperaturanstieges dehnen sich die dann dispergiert vorliegenden Thermoplaste aus. Durch

2.5 Chemisch induzierte Phasenseparation

die fortschreitende Härtung wird dieser Zustand fixiert, so daß zwangsläufig beim anschließenden Abkühlen zusammen mit dem thermischen Schwund des Harzes in den Teilchen Hohlräume entstehen, die die Gesamtschwindung des Harzes vermindern. Low-Profile-Additive sind also geeignet, die Reaktionsschwindung eines ungesättigten Polyesterharzes zu kompensieren. Die dabei entstehenden Hohlräume beeinflussen jedoch die mechanischen Eigenschaften nachteilig [77].

2.4.4 Anorganische Füllstoffe

Die Verwendung von anorganischen Füllstoffen ist sehr kostengünstig und die verbreitetste Methode, um die Gesamtvolumenschwindung eines Reaktionsharzes zu verringern [78,79]. Dazu werden dem Reaktionsharz bis zu 65 Gew.-% Füllstoff zugesetzt. Sie reduzieren je nach Füllstoffgehalt die Reaktionsschwindung durch ihr Eigenvolumen und die Abkühlgeschwindigkeit, da sie den thermischen Volumenausdehnungskoeffizienten des Systems verringern. In der Praxis häufig eingesetzte mineralische Füllstoffe sind z. B. Calciumcarbonat, Dolomit, Talk, Siliciumdioxid, Feldspat und Wollastonit [80]. Die Verbundwerkstoffe aus Harz und Füllstoff zeigen für viele Anwendungen verbesserte Eigenschaften, allerdings sind insbesondere hohe Füllstoffgrade wegen der erhöhten Viskosität ungünstig für die Verarbeitung [81,82]. Zudem treten durch Zugabe von Füllstoffen häufig Fehlstellen in der Polymermatrix auf, die sich ebenfalls negativ auf die Eigenschaften der Epoxidharz-Systeme auswirken [58].

2.5 Chemisch induzierte Phasenseparation

Von chemisch induzierter Phasenseparation wird gesprochen, wenn eine Reaktion eines anfänglich homogenen Gemisches aus Monomeren und einer weiteren Substanz eine Phasentrennung bewirkt [83]. Dieses Verfahren eignet sich, eine dispers verteilte Phase eines Polymeren in einem Netzwerk zu erzeugen. Daneben gibt es die Möglichkeit der Herstellung einer stabilen Dispersion aus den Monomeren und dem Polymeren, die anschließend gehärtet wird [84]. Beide Vorgehensweisen besitzen Vor- und Nachteile, die von der jeweiligen Anwendung abhängig sind [85]. Die niedrigen Viskositäten homogener Gemische besitzen sicherlich den Vorteil der besseren Verarbeitbarkeit gegenüber Dispersionen. So bezeichnet Venderbosch ein ungehärtetes Epoxidharz-System als ein „reaktives Lösungsmittel“, mit dem es möglich ist, hochtemperaturstabile Thermoplaste wie Poly-2,6-dimethyl-1,4-phenylen-ether (PPE) zu lösen und damit diesen amorphen Thermoplasten statt bei 300-350 °C bei Temperaturen um 200 °C zu verarbeiten [86]. Des weiteren ist die hohe Stabilität homogener

Lösungen von Vorteil. Auf der anderen Seite muß der Mechanismus der chemisch induzierten Phasenseparation genau verstanden sein, und es müssen eine Reihe von Parametern exakt eingehalten werden (Volumenbruch des Polymeren, Konzentration der Monomeren, Temperatur), um die gewünschte Endmorphologie zu erhalten. Dies ist insbesondere im technischen Maßstab mit Problemen verbunden. Bei Dispersionen tritt häufig Agglomeration und Segregation auf, wodurch eine Kontrolle der Partikelgröße und -verteilung erschwert wird.

Die Herstellung von Blends aus Duroplasten und Elastomeren bzw. Thermoplasten durch chemisch induzierte Phasenseparation hat das Ziel, die mechanischen und thermischen Eigenschaften des Duroplasten zu verbessern. So erhält man z. B. eine verbesserte Schlagzähigkeit von Epoxidharz-Systemen, indem eine zweite Phase mit dispersen Partikeln im Mikrometerbereich erzeugt wird [85]. Seit Ende 1960 werden dazu modifizierte Butadien-Acrylnitril-Copolymere, die verschiedene Endgruppen (Carboxy-, Hydroxy-, Amino-Gruppen) enthalten, verwendet. Diese elastomermodifizierten Epoxidharz-Systeme finden breite Anwendung als Verkapselungsmaterialien oder Klebstoffe. Seit 1980 wird versucht, Elastomere durch Thermoplaste zu ersetzen, da diese die Elastizitätsmodule und Glasübergangstemperaturen der Epoxidharz-Systeme nicht senken. Die meisten dieser Thermoplaste sind amorphe Polymere wie Polysulfone (PSU), Polyethersulfone (PES) oder Polyetherimide (PEI) mit hohen Glasübergangstemperaturen. Des weiteren werden Thermoplaste als Low-Profile-Additive in ungesättigten Polyesterharzen eingesetzt, um schwindungsarme Formteile zu erhalten. Dabei fördert die durch chemisch induzierte Phasenseparation erhaltene kontinuierliche Struktur des Thermoplasten wie z.B. Polyvinylacetat (PVAC) im Epoxidharz-System Kavitation. Weitere Anwendungsbeispiele sind in [85] zusammengefaßt.

2.5.1 Phasenverhalten binärer Polymermischungen

Zur Vorhersage der Morphologie eines Systems ist neben der Reaktionskinetik und dem Verlauf der Viskosität während der Härtung auch der thermodynamische Zustand von Bedeutung. Eine kurze Beschreibung des thermodynamischen Zustandes binärer Polymermischungen wird im folgenden gegeben.

2.5 Chemisch induzierte Phasenseparation

Aus der Gibbs'schen Gleichung erhält man die grundlegende thermodynamische Gleichung zur Beschreibung binärer Mischphasen [87]:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (2.4)$$

ΔH_m ist die Mischungsenthalpie, die sich aus der Differenz der Enthalpien nach und vor der Mischung ergibt, ΔS_m ist die Mischungsentropie des Systems.

Eine homogene Mischung wird für $\Delta G_m \leq 0$ erhalten, d. h., wenn die freie Enthalpie der Mischung G_{mix} kleiner ist als die Summe der freien Enthalpien der Einzelkomponenten G_1 und G_2 .

$$\Delta G_m = G_{\text{mix}} - (G_1 + G_2) \quad (2.5)$$

In der oberen Hälfte von *Abb. 2.4* ist der Verlauf der freien Mischungsenthalpie ΔG_m in Abhängigkeit vom Volumenbruch Φ der Komponente 2 für drei verschiedene Temperaturen dargestellt. Man erkennt, daß die Mischbarkeit stark temperaturabhängig ist. Während bei der Temperatur T_1 die freie Mischungsenthalpie für jeden Volumenbruch größer als Null ist, besitzt die Mischungsenthalpie bei der Temperatur T_3 für jeden Volumenbruch einen Wert kleiner Null. Das bedeutet, daß das System im ersten Fall nicht mischbar, im zweiten Fall vollständig mischbar ist. Bei der Temperatur T_2 haben sich zwei lokale Minima im Verlauf der freien Mischungsenthalpie des Systems gebildet. In den Bereichen $\Phi < \Phi_A$ und $\Phi > \Phi_D$ ist das System mischbar, im Bereich $\Phi_A < \Phi < \Phi_D$ liegt ein Zweiphasengebiet vor. Die Volumenbrüche der beiden koexistierenden Phasen betragen Φ_A (Phase I) und Φ_D (Phase II). Sie ergeben sich aus den Berührungspunkten einer gemeinsamen Tangente. Dies folgt aus der Bedingung, daß die chemischen Potentiale μ_I und μ_{II} der beiden Phasen gleich sein müssen. Eine genaue Betrachtung des Zweiphasenbereiches zeigt, daß der Verlauf der freien Mischungsenthalpie zwischen B und C rechtsgekrümmt (instabiler Bereich) und zwischen A und B bzw. C und D linksgekrümmt (metastabiler Bereich) ist. Während bei einer Rechtskrümmung infinitesimale Konzentrationsfluktuationen dazu führen, daß die freie Mischungsenthalpie des System spontan kleinere Werte anstrebt, nehmen bei einer Linkskrümmung kleine Konzentrationsfluktuationen keinen Einfluß auf die Entmischung.

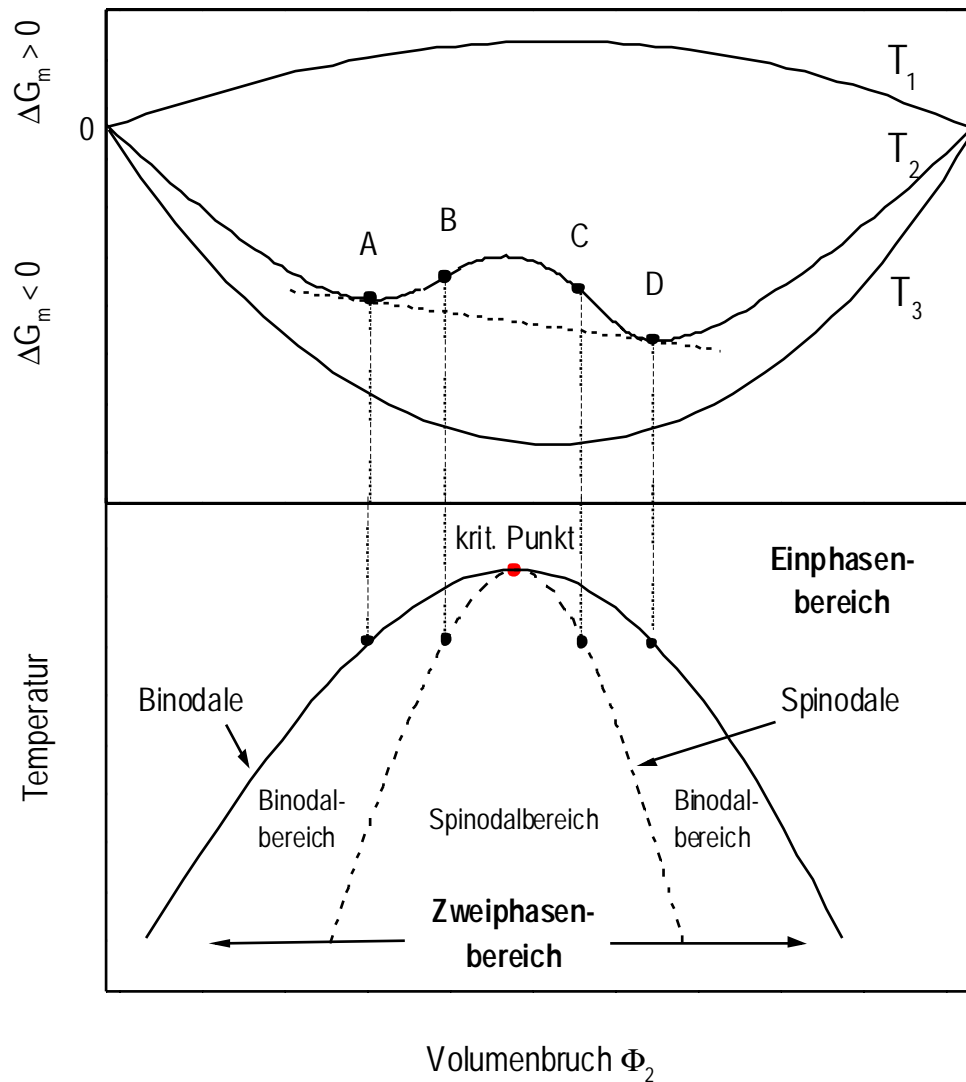


Abb. 2.4: Verlauf der freien Mischungsenthalpie als Funktion des Volumenbruches von Komponente 2 für verschiedene Temperaturen. Es ist ein Phasendiagramm mit unterer Mischungslücke dargestellt (vergleiche Text).

Die Übergänge zwischen Rechts- und Linkskrümmung sind durch die Wendepunkte B und C gegeben. Die untere Hälfte von Abb. 2.4 zeigt das dazugehörige Phasendiagramm des binären Systems. Es sind die Volumenbrüche der Wendepunkte (B und C) und der Phasenkoexistenzpunkte (A und D) für verschiedene Temperaturen aufgetragen. Das Phasendiagramm zeigt zwei Kurven: die Binodale und die Spinodale. Die Binodale trennt das Einphasen- vom Zweiphasengebiet und die Spinodale den Bereich zwischen spontaner und

2.5 Chemisch induzierte Phasenseparation

kinetisch behinderter Phasentrennung. Innerhalb des Binodalbereiches ist das System metastabil, und eine binodale Entmischung wird durch Keimbildung und Wachstum der Minoritätsphase stattfinden. Innerhalb des Spinodalbereiches ist das System instabil, und spinodale Entmischung findet spontan statt. Der Berührungspunkt der Binodalen und Spinodalen wird als kritischer Punkt bezeichnet. Je nachdem, ob der kritische Punkt ein Maximum oder Minimum darstellt, spricht man von einer unteren bzw. oberen Mischungslücke. In *Abb. 2.4* liegt also ein Phasendiagramm mit unterer Mischungslücke vor. Die Binodale, Spinodale und der kritische Punkt eines binären Systems werden wie folgt berechnet:

Binodale:
$$\left(\frac{\partial \Delta G_m}{\partial \Phi} \right)_I = \left(\frac{\partial \Delta G_m}{\partial \Phi} \right)_{II} \quad (2.6)$$

mit I als Phase 1 und II als Phase 2.

Spinodale:
$$\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \Phi^2} = 0 \quad (2.7)$$

Kritischer Punkt:
$$\frac{\partial^3 \Delta G_m}{\partial \Phi^3} = 0 \quad (2.8)$$

2.5.2 Flory-Huggins-Theorie

Flory und Huggins haben eine Theorie zur Beschreibung des Mischungsverhaltens von Polymermischungen eingeführt [88,89]. Dieses Modell beschreibt die Abhängigkeit binärer Phasendiagramme von der Temperatur und der molekularen Masse der Polymeren. Im folgenden werden die wichtigsten Aspekte dieser Theorie vorgestellt. Eine ausführliche Beschreibung des Phasenverhaltens von Polymeren bietet [90].

Das Mischungsverhalten wird durch die freie Mischungsenthalpie ΔG_m nach Gleichung (2.5) beschrieben und setzt sich aus den Beiträgen der Mischungsenthalpie und -entropie des Systems nach Gleichung (2.4) zusammen. Flory und Huggins haben ein Gittermodell mit dem Gesamtvolumen V eingeführt, in dem sich n_1 Mol des Polymeren 1 und n_2 Mol des

Polymere 2 befinden. Damit kann der Ausdruck für die Mischungsentropie des Systems explizit mit Hilfe der kombinatorischen Anordnungsmöglichkeiten der einzelnen Kettensegmente der Polymeren, die jeweils genau einen Gitterplatz besetzen, hergeleitet werden. Dabei wird davon ausgegangen, daß die einzelnen Kettensegmente etwa gleich groß sind. Aus dieser Modellvorstellung folgt als Ausdruck für die Mischungsentropie des Systems:

$$\Delta S_m^{\text{komb}} = -R V \left[\frac{\Phi_1}{V_1} \ln \Phi_1 + \frac{\Phi_2}{V_2} \ln \Phi_2 \right] \quad (2.9)$$

mit R als Gaskonstante, Φ_1 und Φ_2 als Volumenbrüche der Polymeren 1 und 2, V_1 und V_2 als molare Volumina der Polymeren 1 und 2 und V als Gesamtvolumen des Gitters.

Der Beitrag der Mischungsenthalpie ΔH_m lautet:

$$\Delta H_m = RT \frac{V}{V_r} \chi \Phi_1 \Phi_2 \quad (2.10)$$

χ ist der sogenannte Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter. Er ist eine dimensionslose Größe. Ihm werden nur Enthalpie-Wechselwirkungen zwischen den nächsten Nachbar-Kettensegmenten zugeschrieben. χ ist ein Maß für die mittlere Wechselwirkung bezogen auf das Volumen V_r einer betrachteten Einheitszelle des Gitters. Aufgrund der mittleren Wechselwirkung stellt die Flory-Huggins-Theorie eine Molekularfeldnäherung dar. Die Temperaturabhängigkeit des Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter ist gegeben durch :

$$\chi = \frac{a}{T} + b \quad (2.11)$$

wobei a eine für das System charakteristische Konstante der Einheit [Kelvin] ist und b eine dimensionslose Konstante darstellt. Durch b wird zusätzlich ein nichtkombinatorischer, durch Segmentwechselwirkungen hervorgerufener Entropieanteil eingeführt.

Nimmt der Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter mit zunehmender Temperatur ab, liegt ein Phasendiagramm mit unterer Mischungslücke vor. Nimmt er zu, liegt ein Phasendiagramm mit oberer Mischungslücke vor.

2.5 Chemisch induzierte Phasenseparation

Aus den Beiträgen der Mischungsenthalpie (2.10) und -entropie (2.9) lässt sich gemäß Gleichung (2.12) die freie Mischungsenthalpie bestimmen:

$$\Delta G_m = VRT \left\{ \left[\frac{\Phi_1}{V_1} \ln \Phi_1 + \frac{\Phi_2}{V_2} \ln \Phi_2 \right] + \frac{\chi}{V_r} \Phi_1 \Phi_2 \right\} \quad (2.12)$$

oder mit den Polymerisationsgraden der Komponenten:

$$N_1 = \frac{V_1}{V_r} \text{ und } N_2 = \frac{V_2}{V_r} \quad (2.13)$$

$$\Delta G_m = \frac{V}{V_r} RT \left\{ \left[\frac{\Phi_1}{N_1} \ln \Phi_1 + \frac{\Phi_2}{N_2} \ln \Phi_2 \right] + \chi \Phi_1 \Phi_2 \right\} \quad (2.14)$$

Die Anwendung der Gleichungen (2.6) bis (2.8) auf die freie Mischungsenthalpie (2.14) liefert den kritischen Punkt und den dazugehörigen Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter aus den Polymerisationsgraden N_1 und N_2 der Polymeren 1 und 2:

$$\Phi_{\text{krit}} = \frac{\sqrt{N_2}}{\sqrt{N_1} + \sqrt{N_2}} \quad (2.15)$$

$$\chi_{\text{krit}} = \frac{(\sqrt{N_1} + \sqrt{N_2})^2}{2N_1N_2} \quad (2.16)$$

Für eine nichtlineare Stufenreaktion ist der Zusammenhang zwischen dem zahlenmittleren Polymerisationsgrad N_p eines Polymeren und dem Umsatz p seiner Monomeren durch die modifizierte Carothers-Gleichung gegeben [91]:

$$N_p = \frac{2}{2 - p \cdot f_{\text{av}}} \quad (2.17)$$

Dabei stellt f_{av} einen Funktionalitätsfaktor dar.

Die Gleichungen (2.14) bis (2.17) werden zur Bestimmung des Phasendiagramms eines Epoxidharz-Systems benötigt, bei dem während der Härtung eine chemisch induzierte Phasenseparation auftritt (siehe Kapitel 9).

3 Entwicklung eines Dilatometers zur Untersuchung reaktiver Systeme

Die Dilatometrie ist schon lange bekannt. Die erste Veröffentlichung zum Thema stammt aus dem Jahre 1894 von Ostwald [92]. Eine ausführliche Beschreibung der Anwendungsbereiche der Dilatometrie sowie experimentelle Erfahrungen im Umgang mit einfachen Dilatometern sind speziell für Polymere in [93,94] aufgeführt. Die meisten Dilatometer, die in der Literatur vorgestellt werden, sind Eigenbauten [6,76,95-99]. Sie basieren im wesentlichen auf zwei Verfahren:

- ◆ Die Kapillaren-Methode, bei der die Länge eines Prüfgegenstandes wie bei einem Thermometer in einer Kapillare bestimmt wird.
- ◆ Die Pyknometrie, bei der die Dichte einer Probe durch den Auftrieb in einer Flüssigkeit bestimmt wird.

Es sind aber auch andere dilatometrische Verfahren bekannt: Die Abmessungen von optisch transparenten Prüfgegenständen können z. B. durch ein holographisch interferometrisches Meßverfahren [100,101] oder indirekt über den Brechungsindex bestimmt werden [102,103]. Weiterhin ist die Erfassung der Dimension eines Prüfgegenstandes durch ein Laser-Reflexionsverfahren über die Laufzeit eines Laserstrahls zur Probe und zurück möglich [104].

Die meisten kommerziellen Dilatometer eignen sich nicht, um reaktive Systeme zu untersuchen. Grund hierfür sind die notwendigen individuellen Anpassungen an die Reaktionsbedingungen. Während die Temperaturkontrolle nichtreaktiver Systeme kein Problem darstellt, muß die Reaktionswärme reaktiver Systeme schnell abgeführt werden. Da die Reaktionstemperatur vom System abhängig ist, müssen geeignete Dilatometer zur Reaktionsverfolgung in einem breiten Temperaturbereich einsetzbar sein. Sie müssen sehr präzise bei konstanter Temperatur zu betreiben sein, und ihre Aufheizphase bis zum Erreichen einer vorgegebenen Temperatur muß kurz sein, damit die einsetzende Reaktion nicht durch die thermische Ausdehnung während der Aufheizphase überlagert wird. Weiterhin muß das Dilatometer kurze Reaktionszeiten mit einer Genauigkeit von unter 1% Volumenänderung auflösen können. Das verwendete Material des Reaktionsgefäßes darf den Reaktionsmechanismus oder den Volumenverlauf der Reaktion nicht beeinflussen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Dilatometer weiterentwickelt, das die Untersuchung der Schwindung von Epoxidharzen während der Härtung erlaubt. Es erfüllt die oben aufgeführten Anforderungen. Darüber hinaus wurde die Methode so erweitert, daß der Volumenausdehnungskoeffizient während der Härtung verfolgt werden kann. Der prinzipielle Aufbau des Dilatometers wurde von Schänzlin in einer Diplomarbeit entwickelt [105]. Sie führte erste Messungen an Epoxidharzen nach Methode A durch (siehe Abschnitt 3.2.3, *Abb. 3.6*).

3.1 Meßprinzip und Funktionsweise

In *Abb. 3.1* ist das Meßprinzip der Volumenbestimmung dargestellt. Eine Glasküvette mit der zu untersuchenden Probe befindet sich im Strahlengang eines Lasers. Licht, das die Probe durchläuft, wird an der gekrümmten Oberfläche (Meniskus) der Probe gebrochen. Folglich ergeben sich nach dem Durchstrahlen Bereiche mit hohen und mit niedrigen Lichtintensitäten. Die Übergänge von Bereichen mit hoher Lichtintensität in Bereiche mit niedriger Lichtintensität werden als Ober- bzw. Unterkanten bezeichnet. Sie werden mittels einer Photodiode orts- und zeitaufgelöst bestimmt. Aus den so erhaltenen zeitaufgelösten

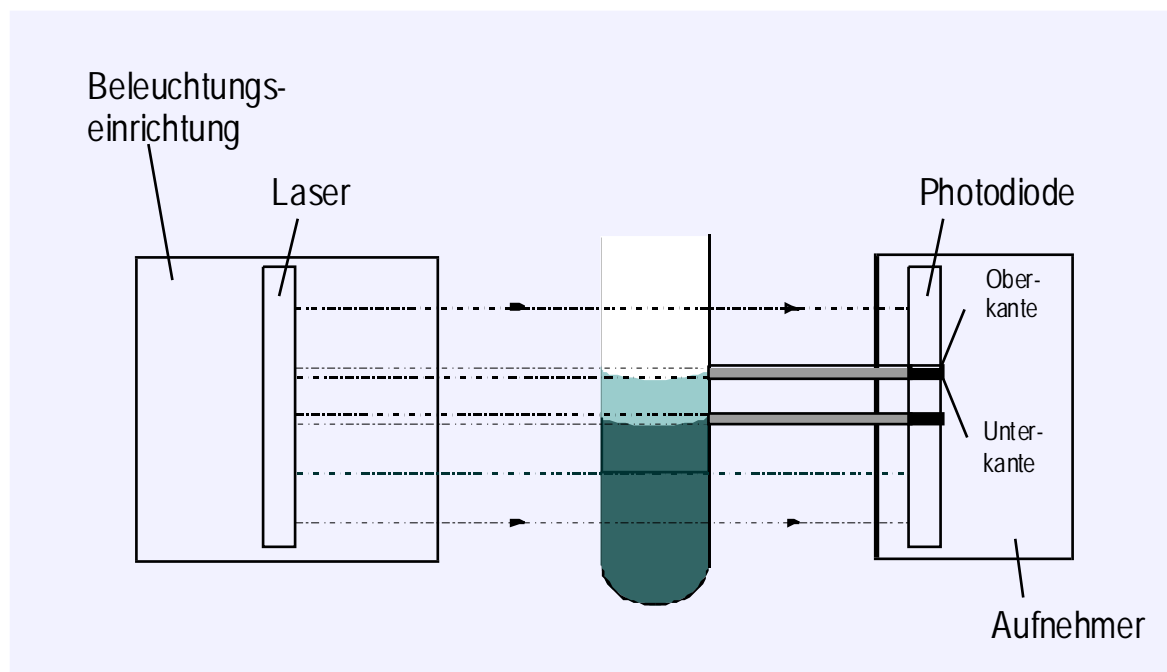


Abb. 3.1: Meßprinzip zur Bestimmung der Schwindung.

Höhenpositionen der Probenmenisken werden für eine vorgegebene Küvettengeometrie die zugehörigen Volumina bestimmt. Eine korrekte Volumenbestimmung ist nur dann möglich, wenn hohe adhäsive Kräfte zwischen den untersuchten Proben und dem gewählten Küvettenmaterial das Ablösen der Probe von der Küvettenwand unterbinden. Da sich der Meniskus von thermisch härtenden Epoxidharz-Systemen während der Reaktion verformt, ist es notwendig, Epoxidharz-Systeme mit unverträglichem Silikonöl, dessen Meniskus sich während der Reaktion nicht ändert, zu überschichten. So ergeben sich die unbehinderten Volumenwerte aus der indirekten Bestimmung der Höhenänderung des Silikonöls.

Der Einsatz des Laser-Scan-Mikrometers der Fa. Keyence ermöglicht die exakte orts- und zeitaufgelöste Bestimmung des Volumens. In Abb. 3.2 ist die Funktionsweise dieses optoelektronischen Verfahrens schematisch dargestellt.

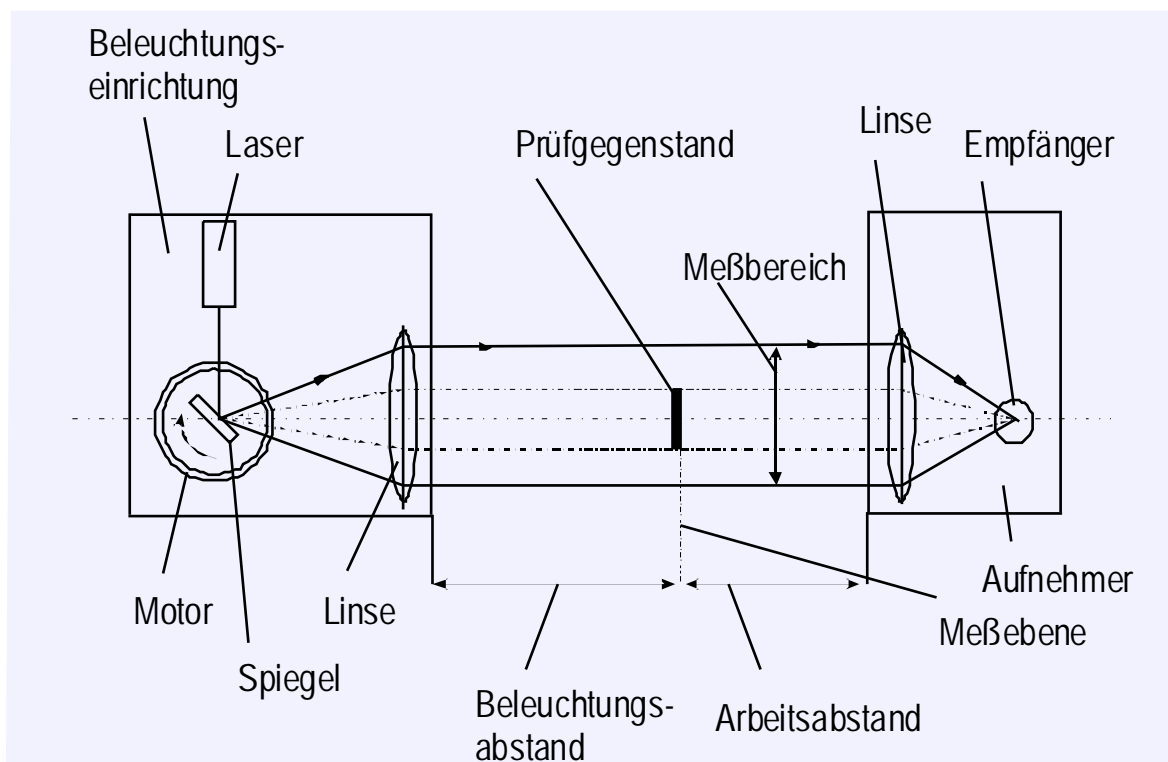


Abb. 3.2: Funktionsweise des Laser-Scan-Mikrometers.

Der gebündelte Strahl eines He-Ne-Halbleiterlasers wird durch einen Spiegel abgelenkt. Durch ein eingebautes, der Kollimation dienendes Linsensystem wird der Strahl durch einen

3.1 Meßprinzip und Funktionsweise

rotierenden Spiegel parallel zu sich selbst über die Meßebe­ne geführt. Nach dem Passieren der Meßebe­ne wird der Laserstrahl durch ein zweites Linsensystem auf eine Photodiode fokussiert und in ein elektrisches Signal umgewandelt. Ein in den Strahlengang eingebrachter Prüfgegenstand unterbricht für eine bestimmte Zeitdauer das Lichtband. Diese Dauer entspricht der Länge des Gegenstandes. Eine zweite Photodiode dient zur Synchronisation und gleicht Laufzeitänderungen aus, die durch eine Änderung des Brechungsindex des Mediums hervorgerufen werden.

Das verwendete Gerät besteht aus einem Scanningkopf LS-3060 und einer dazugehörigen Kontrolleinheit LS 3101. Der eingebaute Laser gehört zur Laserschutzklasse 2. Die Datenerfassung erfolgt mit einem Computer. Weiterführende Literatur zu diesem Verfahren bietet Keyence [104].

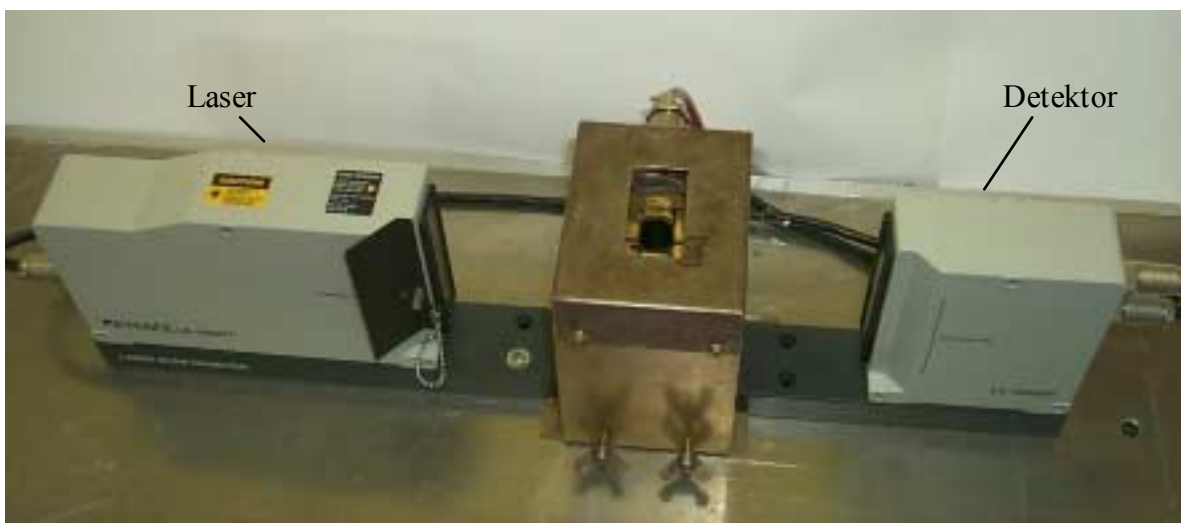


Abb. 3.3: Photographie des Meßaufbaus.

Abb. 3.3 zeigt eine Photographie des Meßaufbaus. Alle Einzelteile sind fest auf einem Metallträger verschraubt. Der Scanningkopf mit dem Laser besitzt eine feste Verbindung mit der Heizung und der Kontrolleinheit, damit sichergestellt ist, daß sich die Komponenten nicht gegeneinander verschieben können. Die Heizung besteht aus einem Messingblock mit vier Heizwendeln und kann im Temperaturbereich zwischen 20 °C und 200 °C betrieben werden.

Die Heizzelle ist so konstruiert, daß der Laserstrahl durch einen Spalt hindurchgeführt wird. Der Meßbereich beträgt 4 cm. Um einen guten Wärmedurchfluß zwischen Probe und Heizung zu erhalten, sind die Meßküvetten direkt von Messing umschlossen. Zur Temperaturkontrolle ist die Heizung mit zwei Temperaturmeßfühlern ausgestattet. Die Regelung der Heizung erfolgt mit einem Regler 808 der Fa. Eurotherm. Ein PT100 Meßfühler befindet sich zur Erfassung der Proben­temperatur in der Probe und muß nach jeder Messung erneuert werden. Der Temperaturfühler wird mit einem Multimeter 5017 Digital der Fa. Prema ausgelesen. Die Datenerfassung erfolgt mit einem Computer. Ein in Visual Basic geschriebenes Meßprogramm ermöglicht das Senden von Befehlen an das Gerät und das parallele Auslesen von Daten aus zwei Kanälen. Das Meßprogramm beinhaltet die Steuerung der Heizung, die Protokollierung der Heizungstemperatur, der Proben­temperatur und die Erfassung von zwei Ortspositionen während der Meßzeit. Die Programmierung wurde freundlicherweise von Herrn Dr. Lellinger im DKI durchgeführt.

3.2 Bestimmung der Reaktionsschwindung

3.2.1 Auswertung der Daten

Die Härtung von Epoxidharz-Systemen erfolgt in der Regel isotherm. Aufgrund der hohen Reaktionswärme kann es aber trotzdem zu einem Temperaturanstieg in der Probe kommen. Geringe Probemengen, niedrige Härtungstemperaturen und eine gute Wärmeabfuhr ermöglichen jedoch nahezu isotherme Härtungsbedingungen. Ist zu jedem Zeitpunkt der Reaktion das Volumen $V(t)$ der Probe bekannt, kann die Reaktionsschwindung $S(t)$ berechnet werden:

$$S(t) = \frac{[V(t=0) - V(t)]}{V(t=0)} = \frac{\Delta V(t)}{V(t=0)} \quad (3.1)$$

Damit die Höhenangaben einer Schwindungsmessung in der in Abschnitt 3.1 beschriebenen Apparatur in Volumina umgerechnet werden können, ist eine Kalibrierung erforderlich. Abb. 3.4 zeigt die Kalibrierkurven einer Glasküvette, in der die thermische Härtung der Epoxidharz-Systeme erfolgt. Es sind die Füllstände der Ober- und Unterkante des Silikonöls als Funktion des Volumens aufgetragen. Man erkennt einen linearen Zusammenhang zwischen dem Volumen und dem Füllstand. Aus diesem Zusammenhang kann der Radius r der

3.2 Bestimmung der Reaktionsschwindigkeit

Glasküvette zu $r = 6,67$ mm bestimmt werden. Sind der Radius und der Füllstand H_1 für ein Volumen V_1 bekannt, können alle Reaktionsschwindigkeitswerte aus den gemessenen Höhenangaben $H(t)$ nach Gleichung (3.2) berechnet werden:

$$S(t) = \frac{[H(t=0) - H(t)] \cdot \pi \cdot r^2}{V_1 + [H(t=0) - H_1] \cdot \pi \cdot r^2} \quad (3.2)$$

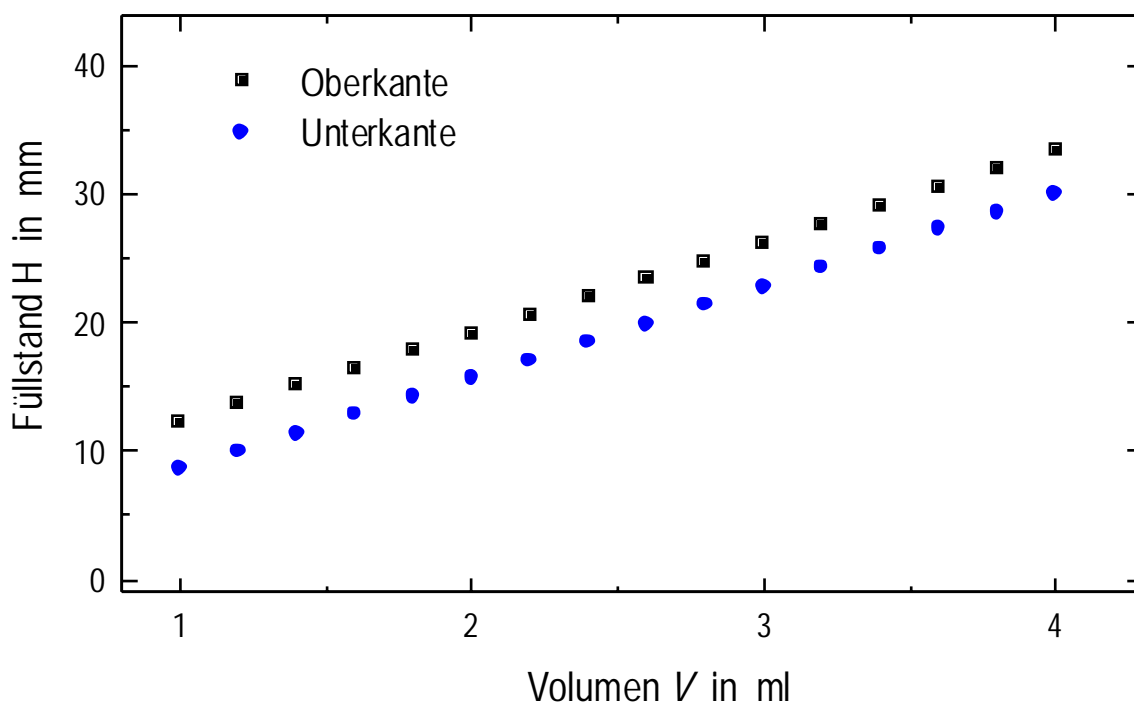


Abb. 3.4: Kalibrierung des Füllstandes eines Reagenzglases für verschiedene Volumina (Duranglas der Fa. Schott, $r = 6,67$ mm).

3.2.2 Statistische Fehler

Um den maximalen Fehler des Endwertes der Schwindung abschätzen zu können, sind die folgenden Fehlerquellen zu berücksichtigen:

Der vom Hersteller angegebene maximale Fehler für die Meßgenauigkeit eines in der Meßebeine befindlichen Stabes mit einem Durchmesser von 10 mm beträgt $3 \mu\text{m}$ ($T = 20^\circ\text{C}$);

die Wiederholgenauigkeit beträgt $0,6\ \mu\text{m}$ [104]. Die Wiederholgenauigkeit der Höhenbestimmung des Meniskus von Silikonöl beträgt ungefähr $1\ \mu\text{m}$; die zeitliche Grenze zur Erfassung dieser gemittelten Meßpunkte liegt bei einer Sekunde. Der Mittelwert jedes Meßpunktes setzt sich aus 1000 Einzelmessungen zusammen.

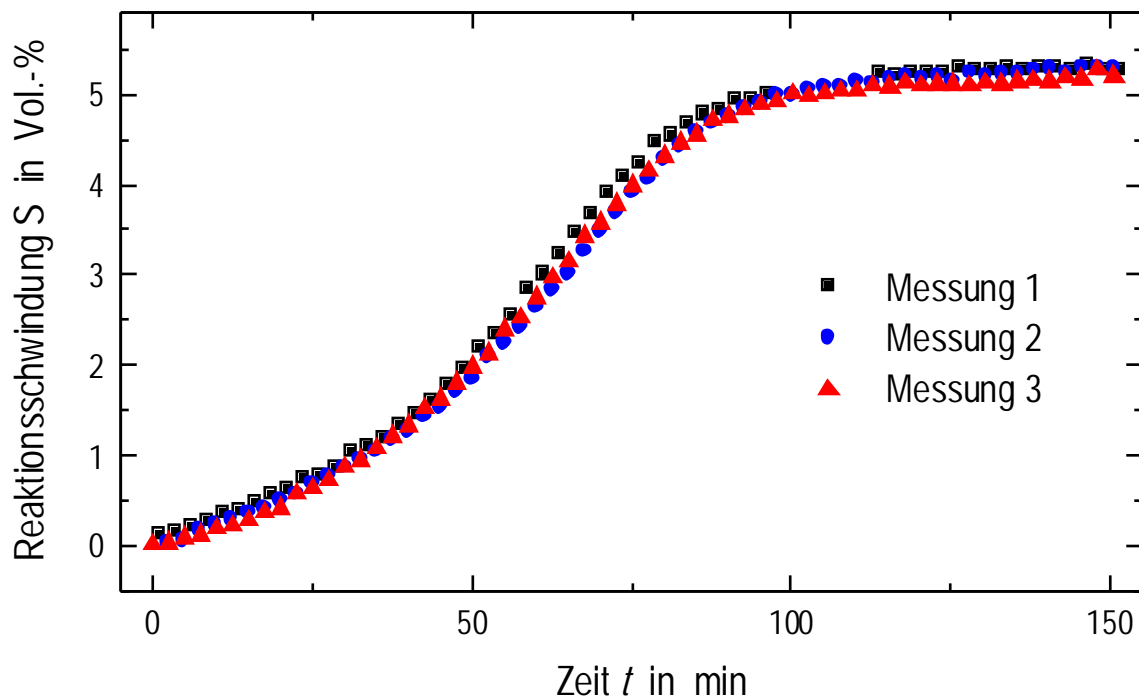


Abb. 3.5: Reproduzierbarkeit des zeitlichen Verhaltens der Reaktionsschwindigkeit eines Epoxidharz-Systems während der Härtung (DGEBA/HHPA/2,4-EMI im Verhältnis 120 g : 100 g : 1,2 g; Härtungstemperatur $T = 80\ ^\circ\text{C}$).

Die Heizung zeigt eine Temperaturabweichung von $0,1\ ^\circ\text{C}$. Das hat zur Folge, daß sich die Temperatur eines in der Küvette befindlichen Öles (PDMS AK450, Fa. Wacker) um $0,02^\circ\text{C}$ ändert. Die daraus resultierende Volumenänderung beträgt $0,005\ \text{Vol.-%}$. Die Volumenabweichungen der verwendeten Küvetten betragen $0,07\ \text{Vol.-%}$. Der wiederholte Einbau einer Küvette verändert die Position der Küvette geringfügig und führt zu Volumenabweichungen von $0,02\ \text{Vol.-%}$. Zeitliche Volumenschwankungen, die aufgrund von Konvektion in der Probe entstehen können, betragen $0,1\ \text{Vol.-%}$. Mit Hilfe der

3.2 Bestimmung der Reaktionsschwindigkeit

Standardabweichung der einzelnen Fehlerquellen kann der maximale Fehler, der bei einem Schwindungsendwert von 10 Vol.-% und einem Anfangsvolumen von 2 ml entsteht, abgeschätzt werden [106]. Er beträgt 0,38 Vol.-%.

In *Abb. 3.5* sind drei Wiederholungsmessungen dargestellt, die den Reaktionsschwindungsverlauf eines Epoxidharz-Systems während der Härtung zeigen. Dazu wurde jede Probe separat hergestellt und unter gleichen Härtungsbedingungen gemessen. Die Messungen zeigen sehr gute Übereinstimmung in den Schwindungsverläufen und im Endwert der Reaktionsschwindigkeit. Die Reaktionsschwindigkeitseindwerte besitzen einen maximalen Fehler von 0,3 Vol.-%, der aus zehn Messungen ermittelt wurde. Er stimmt gut mit dem abgeschätzten maximalen Fehler überein.

3.2.3 Systematische Fehler

Die korrekten Werte einer physikalischen Größe können nur bestimmt werden, wenn der systematische Fehler bekannt ist. In diesem Abschnitt werden mehrere Methoden vorgestellt, die Reaktionsschwindigkeit von Epoxidharz-Systemen zu messen. Ein Vergleich der Meßwerte untereinander und das Erkennen und Erklären von Abhängigkeiten ermöglicht das Einordnen der vorgestellten Methoden nach Methoden zur Messung der behinderten und unbehinderten Reaktionsschwindigkeit. Behinderte Reaktionsschwindigkeit wird gemessen, wenn das umgebende Material oder der Stoff selbst Einfluß auf die Reaktionsschwindigkeit nimmt. Schwindet ein System frei, so darf das umgebende Material und der Stoff keinen Einfluß auf die Reaktionsschwindigkeit nehmen.

Die Apparatur ermöglicht prinzipiell die Bestimmung der Reaktionsschwindigkeit auf drei unterschiedliche Arten:

- a) Die Reaktionsschwindigkeit wird über die Verfolgung der Ober- oder Unterkante des Epoxidharz-Systems bestimmt (*Abb. 3.6, Methode A*)
- b) Das Epoxidharz-System wird mit unverträglichem Siloxanöl überschichtet. Die Reaktionsschwindigkeit wird dann über die Verfolgung der Ober- oder Unterkante des Öles bestimmt (*Abb. 3.6, Methode B*)
- c) Das Epoxidharz-System befindet sich in einem elastomeren Beutel, der in Siloxanöl schwimmt. Die Ober- oder Unterkante des Öles wird zur Bestimmung der Reaktionsschwindigkeit verwendet (*Abb. 3.6, Methode C*)

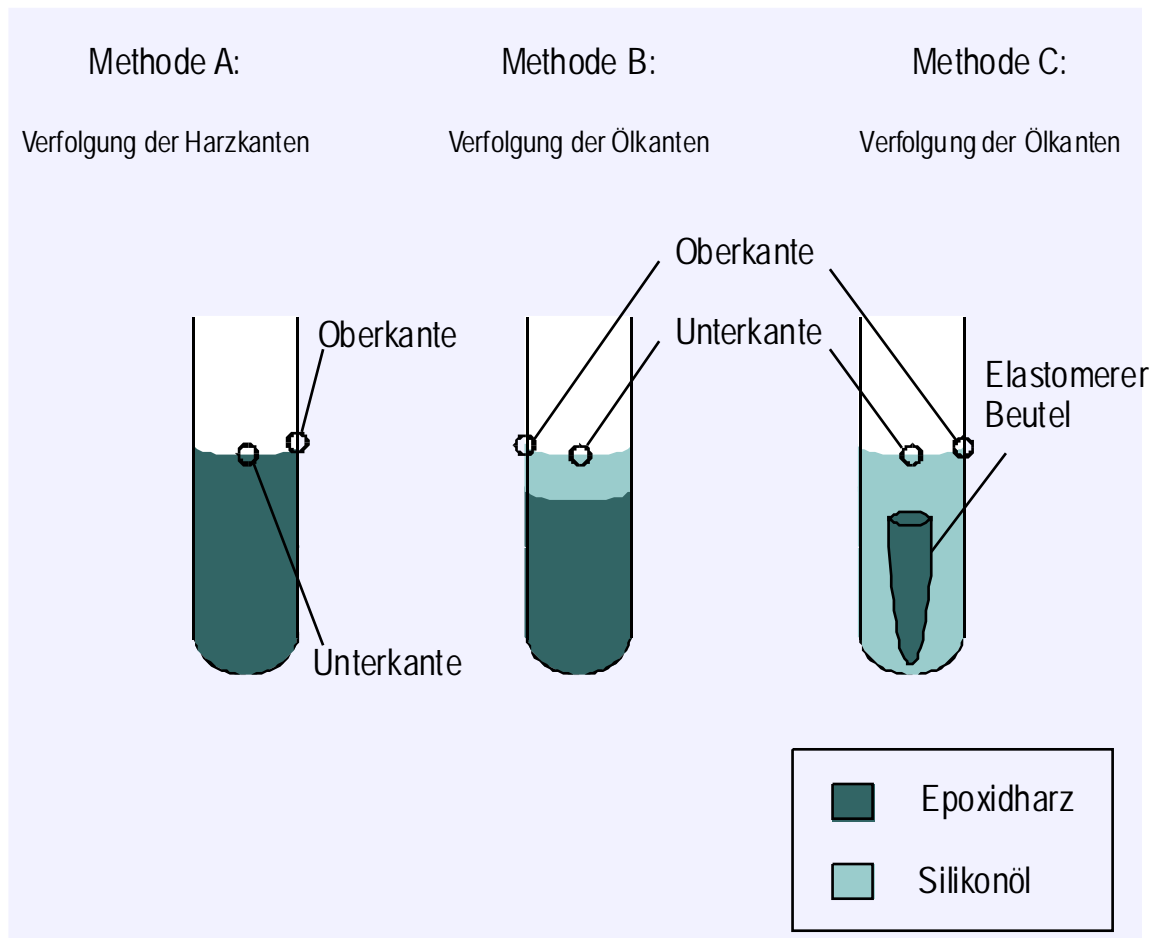


Abb. 3.6: Darstellung der drei Methoden A, B und C zur Messung der Reaktionsschwindung.

Abb. 3.7 zeigt die Verläufe der Reaktionsschwindung eines Epoxidharz-Systems während der Härtung. Sie wurden nach Methode A bestimmt. Es ist eindeutig zu erkennen, daß die Oberkante des Epoxidharz-Systems nicht geeignet ist, die Reaktionsschwindung zu verfolgen, da die Probe während der Reaktion an der Glaswand festklebt. Die Verfolgung der Reaktionsschwindung mit der Unterkante stellt dagegen prinzipiell eine geeignete Methode zur Schwindungsmessung dar.

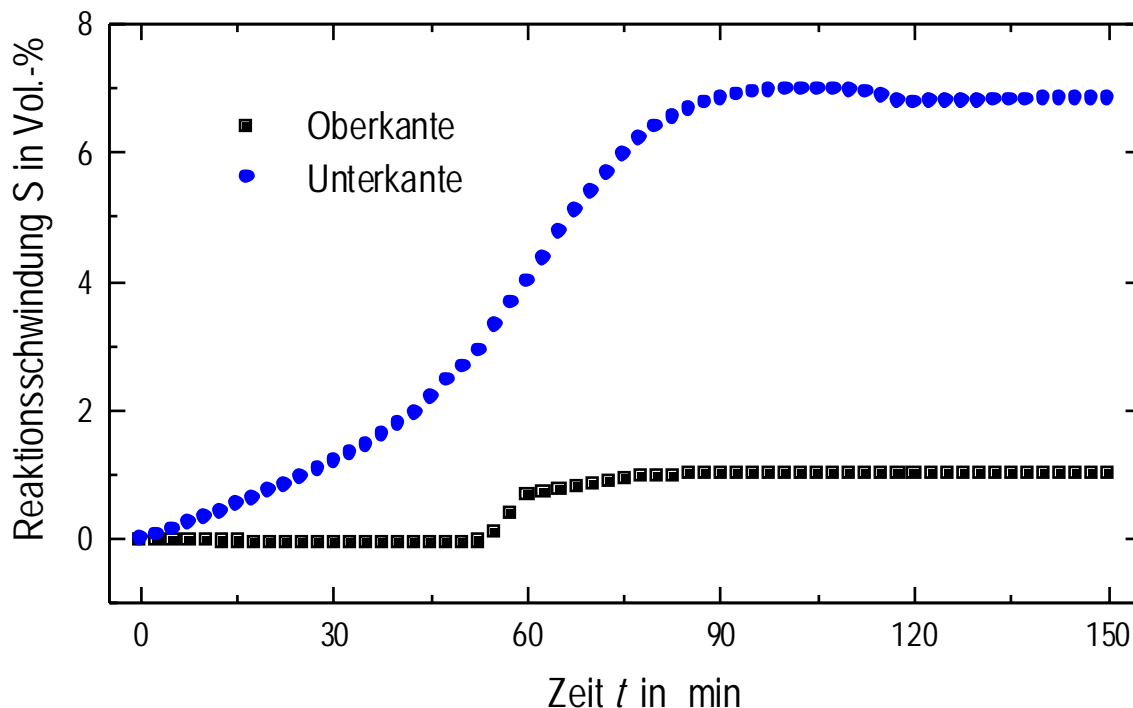


Abb. 3.7: Zeitliche Verläufe der Reaktionsschwindigkeit eines Epoxidharz-Systems, das nach Methode A untersucht wurde (DGEBA/HHPA/2,4-EMI im Verhältnis 120 g : 100 g : 2,4 g; Härtungstemperatur $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Die nach Methode B bestimmten Reaktionsschwindungsverläufe sind in Abb. 3.8 zu erkennen. Im Gegensatz zum Epoxidharz-System klebt das Silikonöl nicht an der Glaswand fest, sondern fließt während der Schwindung der Probe gut nach. Die Ober- und Unterkante des überschichteten Silikonöls zeigen den gleichen Schwindungsverlauf. Der Kurvenverlauf der Reaktionsschwindigkeit, der nach Methode C bestimmt wurde, entspricht weitestgehend dem Kurvenverlauf von Methode B. Da die Methoden B und C die gleichen Schwindungsergebnisse liefern, hat die vorhandene Wandhaftung der Probe offenbar einen experimentell so nicht faßbaren und damit vernachlässigbaren Einfluß auf die Reaktionsschwindigkeit.

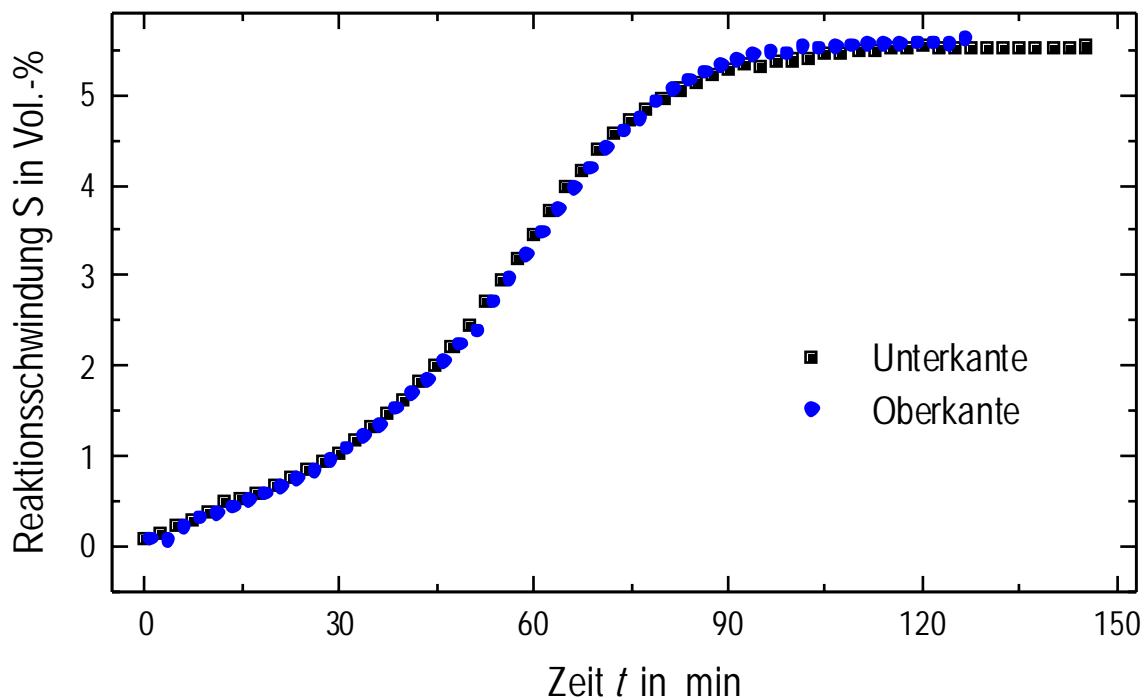


Abb. 3.8: Zeitliche Verläufe der Reaktionsschwindigkeit eines Epoxidharz-Systems, das nach Methode B untersucht wurde (DGEBA/HHPA/2,4-EMI im Verhältnis 120 g : 100 g : 2,4 g; Härtungstemperatur $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Abb. 3.9 zeigt den Vergleich der Reaktionsschwindungsverläufe der Unterkanten der drei Methoden. Zu Beginn der Reaktion sind die Verläufe nahezu identisch. Nach etwa 50 min weicht der Schwindungsverlauf der Methode A von den Verläufen der Methoden B und C zu größeren Werten ab. Es wird angenommen, daß sich aufgrund der Reaktion des Epoxidharz-Systems die Oberflächenspannung ändert und damit auch die Krümmung des Meniskus der Flüssigkeit. Eine chemische Reaktion des Epoxidharz-Systems mit den Hydroxy-Gruppen des Glases kann ebenfalls für die veränderte Krümmung des Meniskus verantwortlich sein. Es wird dann ein falscher Reaktionsschwindungswert mit Methode A bestimmt. Es handelt sich hier also um einen systematischen Fehler.

In Abb. 3.10 sind die Meniskuskrümmungen des Eduktes und des Produktes sowie die des Siloxanöls vor und nach der Reaktion dargestellt. Man erkennt, daß die Krümmungen der

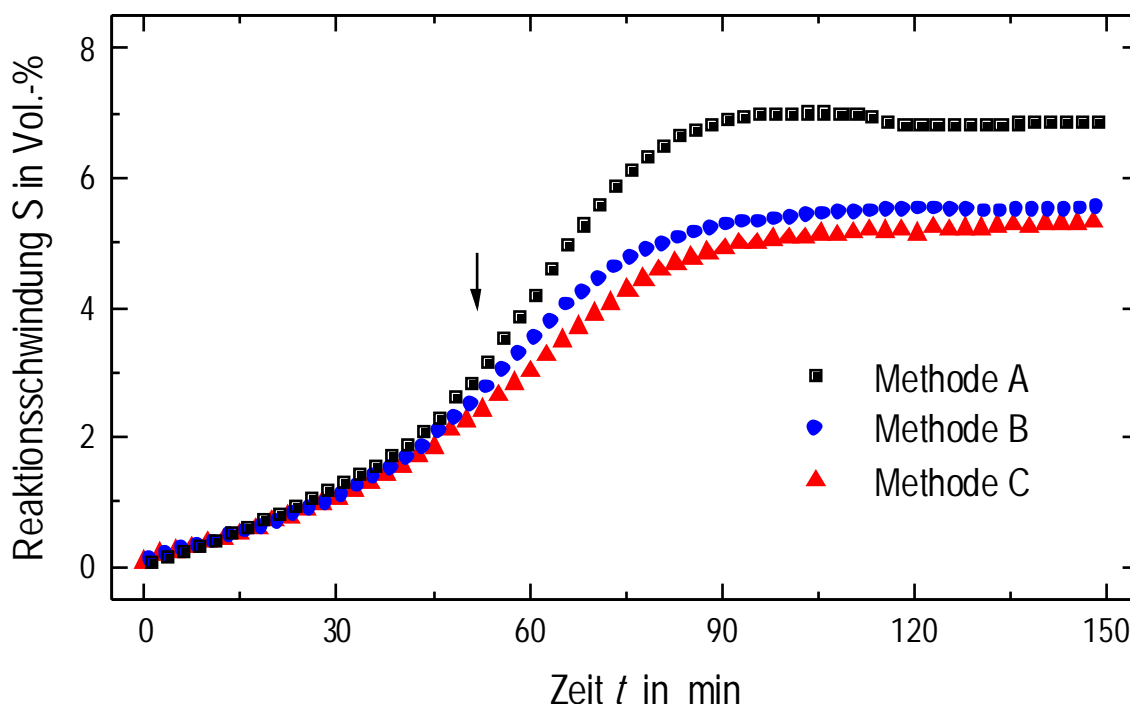


Abb. 3.9: Vergleich der Verläufe der Reaktionsschwindigkeit, die nach den Methoden A, B und C bestimmt wurden (DGEBA/HHPA/2,4-EMI in Verhältnis 120 g : 100 g : 2,4 g; Härtungstemperatur $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$). Die Bestimmung der Reaktionsschwindigkeit erfolgte anhand der Unterkante des Epoxidharz-Systems (Methode A) bzw. anhand der Unterkante des Silikonöls (Methode B, C).

Kurven für die Edukte und Produkte verschieden sind (obere Hälfte von Abb. 3.10), während die Krümmungen der Kurven des Siloxanöls durch die Reaktion nicht beeinflusst werden (Abb. 3.10, untere Hälfte). Dieses Ergebnis bestätigt die Annahme, daß nach der Gelierung des Systems mit Methode A falsche Reaktionsschwindungswerte erhalten werden. Die Änderung der Meniskuskrümmung des Harzes durch Übersichten mit Öl ist dagegen sehr gering und kann vernachlässigt werden.

Methode B besitzt gegenüber Methode C den Vorteil, daß die Herstellung der Proben wesentlich einfacher ist. Sie wird daher zur Untersuchung des Reaktionsschwindungsverhaltens von Epoxidharz-Systemen in dieser Arbeit verwendet. Daß mit den Methoden B und C die unbehinderte Reaktionsschwindigkeit gemessen wird, ergibt sich aus den folgenden

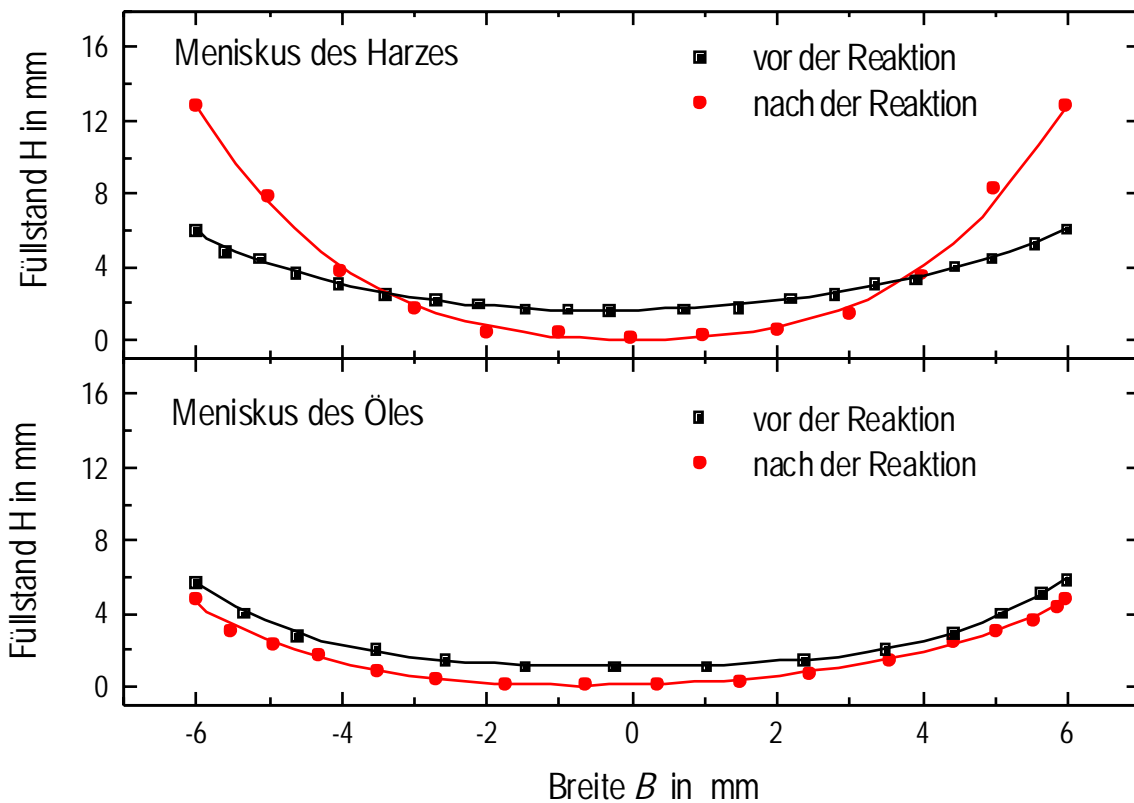


Abb. 3.10: Krümmung des Meniskus eines Epoxidharz-Systems und von Siloxanöl vor und nach der Reaktion (DGEBA/HHPA/2,4-EMI im Verhältnis 120 g : 100 g : 2,4 g; Härtungstemperatur $T = 80\text{ °C}$; Siloxanöl AK450 (Fa. Wacker)).

Ergebnissen zur Untersuchung des Einflusses des Küvettenradius und des Probenvolumens auf das Schwindungsverhalten eines Epoxidharz-Systems.

Abb. 3.11 zeigt die Endwerte S_{end} der Reaktionsschwindung der Methoden A und B als Funktion des Küvettenradius. Man erkennt, daß die Schwindungswerte von Methode B keine Abhängigkeit vom Küvettenradius zeigen, während die Werte von Methode A durch eine lineare Abhängigkeit vom Radius beschrieben werden können:

$$S_{\text{end}} = a \cdot r + b \quad (3.3)$$

mit $a = -0,63$ und $b = 10,8$. Der Radius einer Küvette gibt das Verhältnis des Probenvolumens zur Oberfläche F des umgebenden Materials für den Füllstand H mit

3.2 Bestimmung der Reaktionsschwindigkeit

$$\frac{V}{F} = \frac{\pi \cdot r^2 \cdot H}{2 \cdot \pi \cdot r \cdot H} = \frac{r}{2} \quad (3.4)$$

an. Die Fläche des Küvettenbodens wurde nicht berücksichtigt. Einsetzen von r in Gleichung (3.3) gibt:

$$S_{\text{end}} = 2 \cdot a \cdot \frac{V}{F} + b \quad (3.5)$$

Für eine unendliche Oberfläche des umgebenden Materials gilt, daß das Verhältnis V/F Null wird. Dies entspricht der maximalen Verformung des Meniskus des Epoxidharz-Systems. Der daraus resultierende maximale Fehler zwischen den Methoden A und B wird aus der Differenz

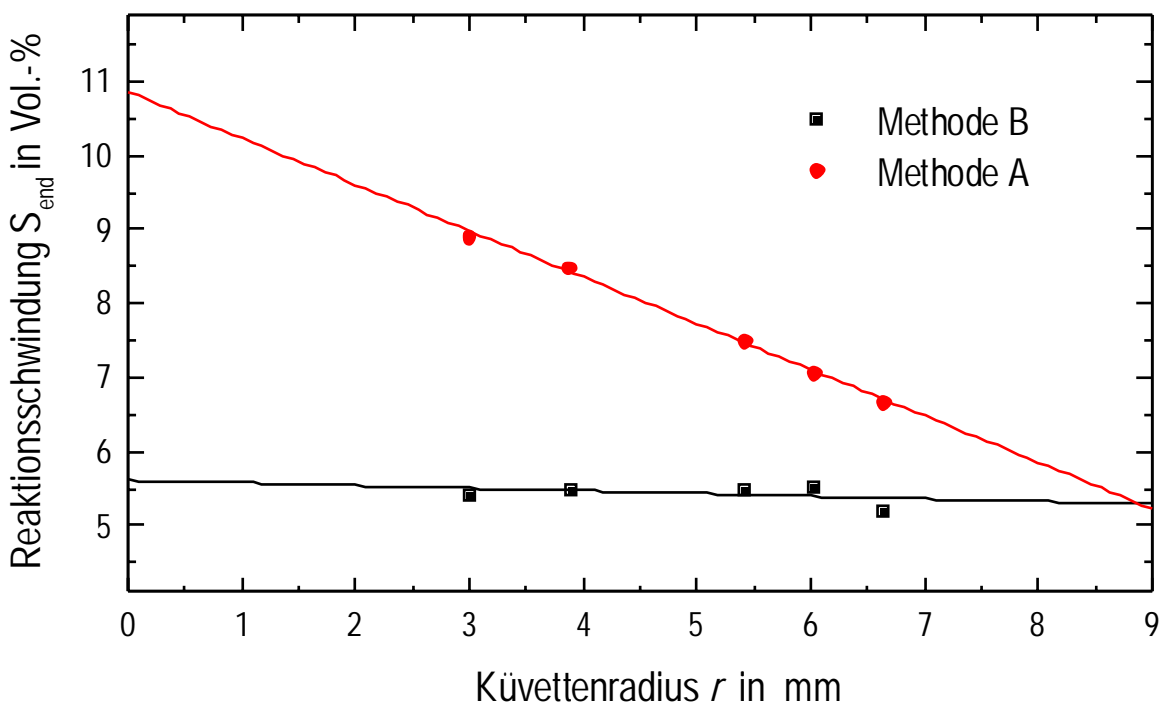


Abb. 3.11: Reaktionsschwindungsendwerte der Methoden A und B eines Epoxidharzes in Abhängigkeit vom Radius der Küvette (DGEBA/HHPA/2,4-EMI im Verhältnis 120 g : 100 g : 2,4 g; Härtungstemperatur $T = 80$ °C). Die Bestimmung der Reaktionsschwindigkeit erfolgte anhand der Unterkante des Epoxidharz-Systems (Methode A) bzw. anhand der Unterkante des Silikonöls (Methode B).

der Schwindungswerte der y-Achsenabschnitte ($r = 0$) bestimmt. Er beträgt 5,5 Vol.-% und ist in derselben Größenordnung wie der Reaktionsschwindungswert von Methode B. Wie auch schon der Vergleich der Reaktionsschwindungswerte von Methode B und C gezeigt hat, ist die Schwindung von Methode B unabhängig von der Oberfläche des umgebenden Materials und wird demzufolge nicht durch die Küvettenhaftung beeinflusst. Für dieses System gibt der Schnittpunkt der beiden Geraden in Abb. 3.11 also den Küvettenradius an, bei dem der systematische Fehler von Methode A gegen Null strebt.

In Abb. 3.12 sind die Reaktionsschwindungswerte eines Epoxidharz-Systems für verschiedene Probenvolumina aufgetragen. Es ist zu erkennen, daß die Endwerte der Reaktionsschwindung der Methoden A, B und C unabhängig vom Probenvolumen sind. Das bedeutet, daß im Füllbereich von 1 ml bis 4 ml die Reaktionsschwindung nicht durch das Probenvolumen beeinflusst wird.

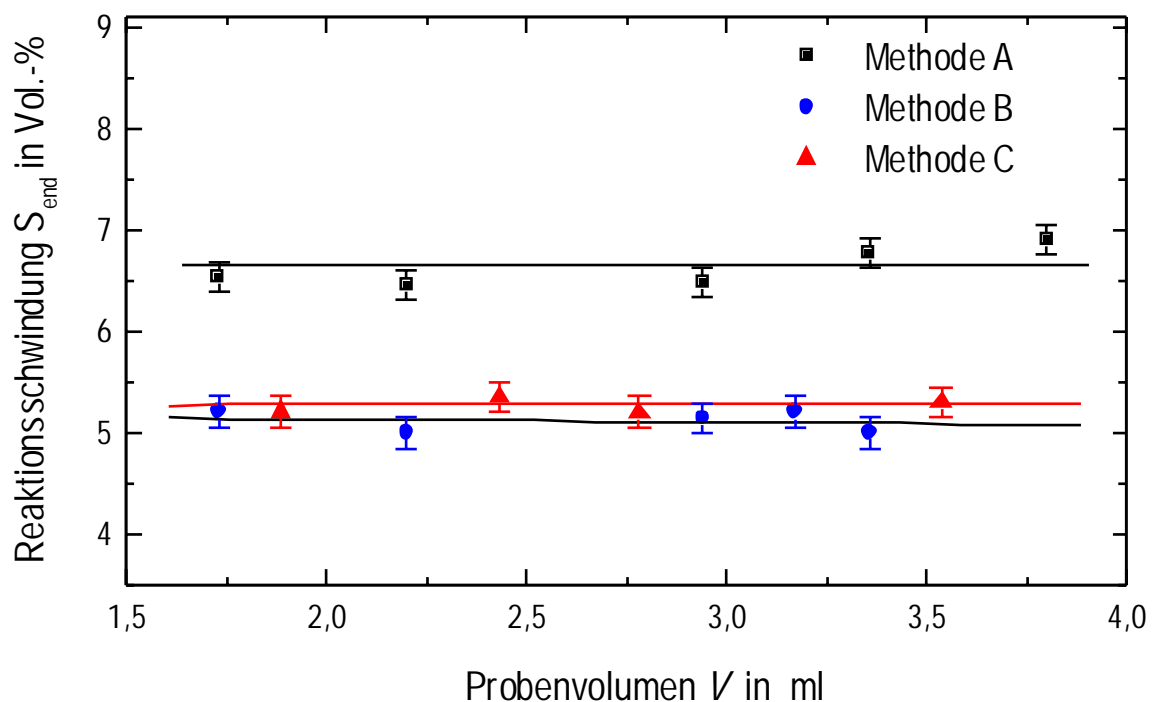


Abb. 3.12: Abhängigkeit der Endwerte der Reaktionsschwindung eines Epoxidharz-Systems vom Probenvolumen für die Methoden A, B und C (DGEBA/HHPA/2,4-EMI im Verhältnis 120 g : 100 g : 2,4 g; Härtungstemperatur $T = 80$ °C). Die Bestimmung der Reaktionsschwindung erfolgte anhand der Unterkante des Epoxidharz-Systems (Methode A) bzw. anhand der Unterkante des Silikonöls (Methode B, C).

3.3 Bestimmung des Volumenausdehnungskoeffizienten

Die hier vorgestellten detaillierten Untersuchungen zeigen, daß mit den Methoden B und C die unbehinderte Reaktionsschwindigkeit gemessen wird, während bei Methode A ein systematischer Fehler auftritt. Der Einsatz von Silikonöl zur Bestimmung der Reaktionsschwindigkeit hat den großen Vorteil, daß im Gegensatz zu Methode A auch intransparente Systeme untersucht werden können. Besitzt eine Probe gute Adhäsionseigenschaften zum gewählten Küvettenmaterial, so hat Methode B gegenüber Methode C den Vorteil der einfachen Herstellung der Proben. Bei geringen Adhäsionseigenschaften einer Probe ist die Bestimmung der Reaktionsschwindigkeit nur mit Methode C möglich, da sich die Probe bei Methode B unter diesen Bedingungen von der Küvettenwand löst.

Das parallele Auslesen der Öl- und Harzkanten zur Bestimmung der Reaktionsschwindigkeit bietet die Möglichkeit, die Entwicklung der behinderten Reaktionsschwindigkeit zu untersuchen. Weiterhin kann der Zeitpunkt bestimmt werden, ab dem die Probe an der Küvettenwand festhaftet und die Viskosität der Probe stark zu steigen beginnt.

Die in der Literatur angegebenen Schwindungswerte stimmen mit den in dieser Arbeit bestimmten Werten überein und bestätigen die korrekte Funktionsweise des Dilatometers [11,64,107].

3.3 Bestimmung des Volumenausdehnungskoeffizienten

3.3.1 Auswertung der Daten

Um den Volumenausdehnungskoeffizienten γ bestimmen zu können, benötigt man für mindestens zwei verschiedene Temperaturen das Volumen einer Probe. Unter der Voraussetzung, daß der Ausdehnungskoeffizient in diesem Temperaturbereich konstant ist, hängt die Länge L eines Körpers mit der Temperatur T in guter Näherung linear zusammen:

$$L = L_0 \cdot (1 + \alpha \cdot T) \quad (3.6)$$

α ist der lineare Ausdehnungskoeffizient und L_0 die Ausgangslänge. Die Abhängigkeit des Volumens von der Temperatur ergibt sich daraus, daß jede lineare Abmessung des Körpers sich gemäß Gleichung (3.6) ändert. Ein Würfel der Kantenlänge l hat bei der Temperatur T das Volumen $V(T)$:

$$V(T) = (l(T))^3 = l_0^3 \cdot (1 + \alpha \cdot T) \quad (3.7)$$

Die quadratischen und höheren Terme können gegen $3\alpha T$ vernachlässigt werden, weil $\alpha T \ll 1$ ist. Der Volumenausdehnungskoeffizient γ ist also

$$\gamma = 3 \cdot \alpha \quad (3.8)$$

In Abb. 3.13 erkennt man die Temperatur- ΔT und die Längenänderung ΔL des Füllstandes von Siloxanöl, die sich aufgrund einer vorgegebenen, sich periodisch ändernden Solltemperatur ergeben. Die Amplitude und Periode des Rechteckprofils sind so gewählt, daß sich die Probe am Ende eines Zyklus im thermischen Gleichgewicht befindet. Unter der Bedingung, daß die Volumina für zwei Temperaturen im thermischen Gleichgewicht sind, kann der Volumenausdehnungskoeffizient γ bestimmt werden.

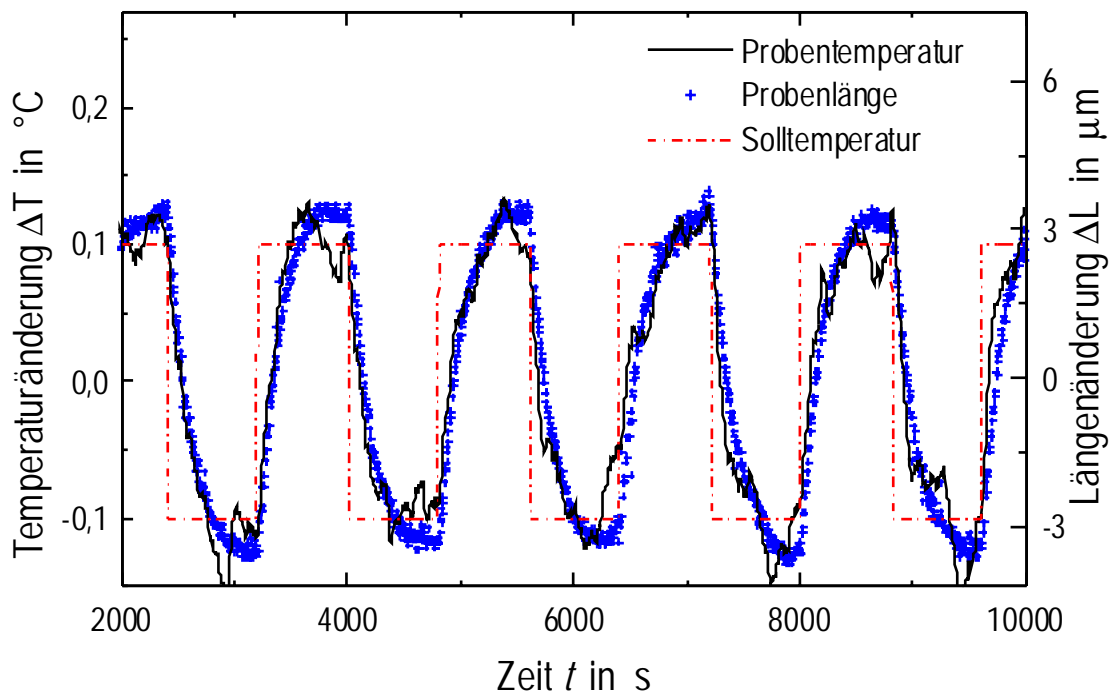


Abb. 3.13: Zeitliche Änderung einer vorgegebenen Solltemperatur und die daraus folgende Temperatur- und Längenänderung einer Siloxanöl-Probe AK450 der Fa. Wacker.

3.3 Bestimmung des Volumenausdehnungskoeffizienten

Um die Bedingung für die Amplitude und die Periode der Solltemperatur zu finden, bei der sich die Probe am Ende eines Zyklus im thermischen Gleichgewicht befindet, wurde der scheinbare Volumenausdehnungskoeffizient für verschiedene Amplituden und Perioden bestimmt (obere Hälfte von Abb. 3.14). Die Voraussetzung des thermischen Gleichgewichts ist erfüllt, wenn der scheinbare Volumenausdehnungskoeffizient unabhängig von der gewählten Amplitude und Periode ist.

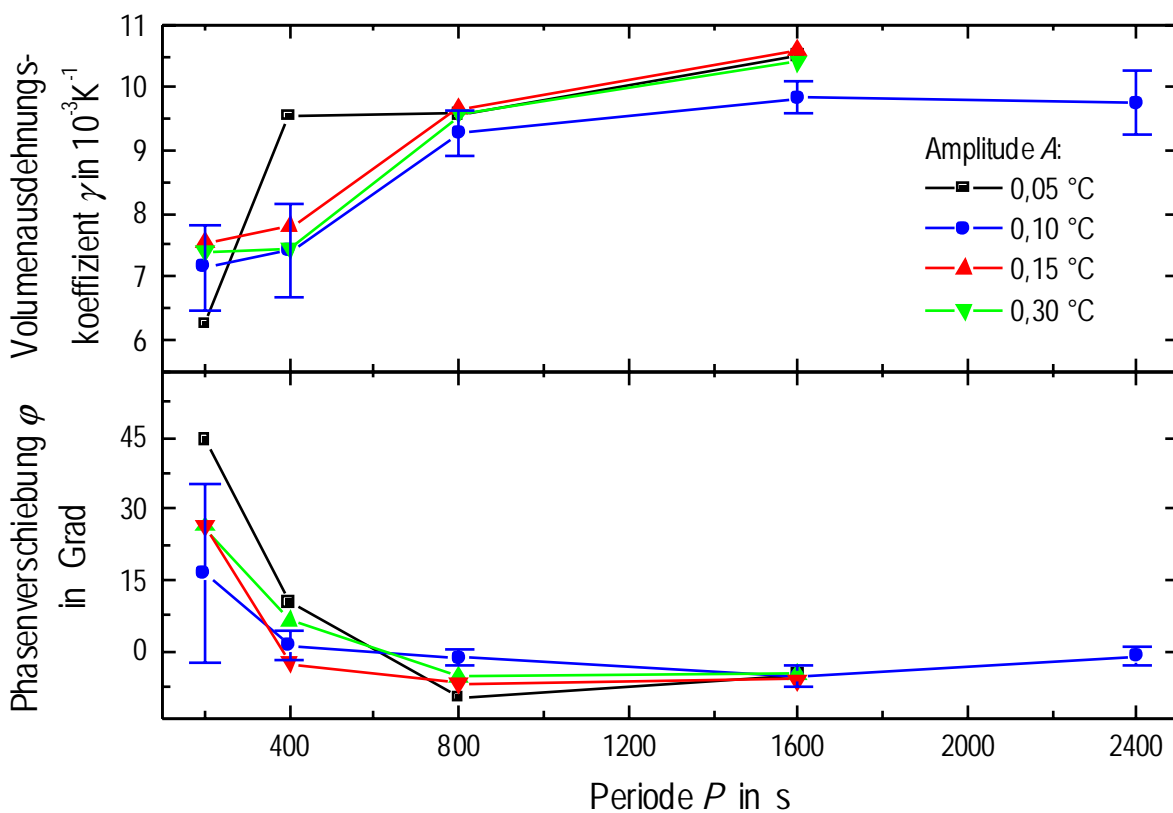


Abb. 3.14: Volumenausdehnungskoeffizienten γ (obere Hälfte) und dazugehörige Phasenverschiebungen φ zwischen der Proben-temperatur und Probenlänge eines Siloxanöles für verschiedene Temperaturamplituden und -perioden eines vorgegebenen Programms.

Man erkennt, daß der scheinbare Volumenausdehnungskoeffizient hauptsächlich von der gewählten Periode abhängt. Für Periodenwerte größer als 800 s ist der scheinbare Volumenausdehnungskoeffizient für sämtliche Amplituden nahezu gleich. Daraus folgt, daß

der Volumenausdehnungskoeffizient nur für Perioden größer als 800 s korrekt bestimmt wird. Der erhaltene Mittelwert beträgt $\gamma = 9,8 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, der Standardfehler liegt bei 5%. Dieser Wert ist in der Größenordnung des Literaturwertes von Siloxanöl ($\gamma = 9,31 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ [108]). In der unteren Hälfte von Abb. 3.14 sind die Phasenverschiebungen zwischen dem Volumen und der Temperatur der Probe für verschiedene Amplituden und Perioden einer vom Programm vorgegebenen Temperatur aufgetragen. Die Phasenverschiebung ist für Perioden, die länger als 800 s sind, genauso wie der Ausdehnungskoeffizient unabhängig von den gewählten Amplituden und geht gegen Null. Für Perioden kleiner 800 s erreichen die Proben nicht mehr das thermische Gleichgewicht, und es wird die Trägheit der Meßapparatur gemessen.

Soll der Volumenausdehnungskoeffizient während der Härtung eines Epoxidharz-Systems bestimmt werden, so müssen die überlagerten Werte der Reaktionsschwindung und der Volumenausdehnung bzw. Volumenkontraktion mathematisch getrennt werden. Dazu wird die gemessene Schwindungskurve durch ein trigonometrisches Polynom vom Grade n angenähert:

$$S_n(x) = \frac{1}{2} \cdot a_0 + \sum_{h=1}^n (a_h \cdot \cos(h \cdot x) + b_h \cdot \sin(h \cdot x)) \quad , \quad (a_n, b_n) \neq (0,0) \quad (3.9)$$

Die Meßgrößen $M_{1,2}(T,V)$ erhält man für jede Periode P durch eine lokale Fourier-Transformation:

$$M_1(T,V) = \sum_{n=k}^{k+N-1} M(h) \cdot \sin\left(\frac{2 \cdot \pi \cdot h}{N}\right) \quad (3.9)$$

$$M_2(T,V) = \sum_{n=k}^{k+N-1} M(h) \cdot \cos\left(\frac{2 \cdot \pi \cdot h}{N}\right) \quad (3.10)$$

N ist die Anzahl von Punkten pro Periode, h ist der Index der Meßpunktreihe. Die Amplituden der Probertemperatur $A(T)$ und des Probenvolumens $A(V)$ erhält man durch die Beziehung

$$A(T,V) = \sqrt{M_1^2(T,V) + M_2^2(T,V)} \quad (3.11)$$

3.3 Bestimmung des Volumenausdehnungskoeffizienten

Der Volumenausdehnungskoeffizient γ wird bestimmt mit:

$$\gamma = \frac{A(V)}{A(T)} \quad (3.12)$$

Die dazugehörige Phasenverschiebung φ zwischen der Probentemperatur und dem Probenvolumen ist durch den Ausdruck

$$\varphi = \arctan\left(\frac{M_1(T)}{M_2(T)}\right) - \arctan\left(\frac{M_1(V)}{M_2(V)}\right) \quad (3.13)$$

gegeben. Zur korrekten Berechnung des Volumenausdehnungskoeffizienten wird ein lineares Antwortverhalten der Probe auf die Temperaturänderungen vorausgesetzt.

3.3.2 Statistische und systematische Fehler

Zur Bestimmung des Ausdehnungskoeffizienten während der Härtung von Epoxidharz-Systemen werden Temperaturamplituden von maximal 0,15 °C verwendet, um eine Änderung des Reaktionsverlaufes vernachlässigen zu können. Aufgrund der geringen Temperaturamplitude wirken sich Fehler bei der Bestimmung der Probentemperatur sehr stark auf die berechneten Werte der Volumenausdehnungskoeffizienten aus. Weiterhin ist der Einfluß der Konvektion bei der Längenbestimmung der Probe wesentlich größer als bei der Bestimmung der Reaktionsschwindigkeit. Aufgrund dieser Einflüsse erhält man einen statistischen Fehler von 15% bei der Bestimmung des Volumenausdehnungskoeffizienten.

Die Bestimmung der Volumenausdehnungskoeffizienten erfolgt nach Methode C. Der Einfluß des eingesetzten elastomeren Beutels auf die berechneten Werte der Volumenausdehnungskoeffizienten wurde vernachlässigt. Außerdem stellen die einzelnen Werte der Volumenausdehnungskoeffizienten, die während der Härtung erhalten werden, Mittelwerte für ein Zeitintervall von zwölf Minuten dar. Ist der zeitliche Verlauf des Volumenausdehnungskoeffizienten während der Härtung nicht symmetrisch, so weicht der bestimmte Wert vom tatsächlichen Mittelwert ab. Diese Einflüsse und die Verfolgung der Ölkanten zur Bestimmung des Volumenausdehnungskoeffizienten tragen zu einem systematischen Fehler bei.

Daraus folgt, daß die Bestimmung von Absolutwerten nur möglich ist, wenn der statistische Fehler mit einer verbesserten Proben temperierung und der Verwendung von Präzisionsküvetten verringert wird und gleichzeitig die systematischen Fehler genauer untersucht werden. Dennoch bietet das in der vorliegenden Arbeit entwickelte Verfahren die Möglichkeit, den prinzipiellen Verlauf des Volumenausdehnungskoeffizienten eines Epoxidharz-Systems während der Härtung zu untersuchen. Eine Optimierung des Verfahrens war nicht Ziel dieser Arbeit, stellt jedoch eine interessante Aufgabe dar.

3.4 Probenherstellung

Zur Durchführung von Reaktionsschwindungsmessungen werden die Harzkomponenten zunächst ohne Beschleuniger bei einer Temperatur von 80 °C gerührt, bis sie homogen verteilt sind. Anschließend wird der Beschleuniger bei ungefähr 40 °C unter starkem Rühren dazu gegeben. Die während des Rührens entstandenen Blasen werden durch ein bis fünf Minuten langes Evakuieren vor dem Einfüllen in die Küvette entfernt. Das Probenvolumen beträgt jeweils ungefähr 1,5 ml. Die Proben werden unmittelbar nach der Herstellung untersucht. Im Rahmen dieser Arbeit werden sämtliche Reaktionsschwindungskurven von Epoxidharz-Systemen mit Methode B (Unterkante des Silikonöls) gemessen.

Die Probenvorbereitung zur Bestimmung des Volumenausdehnungskoeffizienten erfolgt analog. Zur Messung wird jedoch Methode C angewandt, da die Adhäsion der Probe die exakte Bestimmung des Volumenausdehnungskoeffizienten stört. Die Probentemperatur wird bei beiden Methoden mit einem PT100 Temperaturfühler in der Mitte der Probe aufgenommen.

3.5 Einsatzbereich

Mit dem beschriebenen Dilatometer kann den Schwindungsverlauf reaktiver Systeme mit einer Genauigkeit von bis zu 0,3 Vol.-% (gilt für das System DGEBA/HHPA/2,4-EMI) bestimmt werden. Das Schwindungsverhalten während der Härtung von Epoxidharz-Systemen kann bis zu einer unteren Gesamtzeit der Reaktion von ungefähr 15 min exakt verfolgt werden. Die Bestimmung der Schwindung ist für unterschiedlichste Materialklassen möglich. Einzige Bedingung für eine korrekte Bestimmung der Schwindung ist, daß der Stoff nicht in Silikonöl löslich ist. Die Unterhaltskosten sind gering, da anstatt Spezialküvetten Reagenzgläser verwendet werden. Nach Eingabe der Härtungsparameter (Temperaturprogramm und Reaktionszeit) wird die Füllhöhe der Menisken vollautomatisch gemessen und protokolliert.

3.5 Einsatzbereich

Die erhaltenen Höhenangaben werden durch ein Analysenprogramm in Schwindungswerte umgerechnet. Da Volumen oder Gewicht der Proben vor der Messung nicht bestimmt werden müssen, ist die Probenvorbereitung einfach und schnell durchführbar.

4 Experimentelle Vorgehensweise

4.1 Physikalisch-chemische Untersuchungsmethoden

4.1.1 Differenzkalorimetrie

Zur kalorimetrischen Untersuchung von Epoxidharz-Systemen wurde das Differenz-Kalorimeter DSC 7 (*differential scanning calorimetry*) der Fa. Perkin Elmer verwendet. Sämtliche Messungen wurden in Stickstoffatmosphäre in Aluminiumpfännchen durchgeführt. Die Probenmenge betrug dabei jeweils etwa 10 mg. Die Proben wurden in einem Temperaturbereich von -70 bis 250 °C untersucht. Die dazu verwendeten Heiz- und Kühlraten betrugen 20 K/min. Die Glasübergangstemperaturen sämtlicher Proben wurden beim zweiten Heizen mit der Methode der Halbwertsbreite bestimmt [109]. Der Endumsatz p_{end} eines isotherm gehärteten Epoxidharz-Systems wurde aus der gesamten Reaktionswärme Q_{ges} des Systems und der Reaktionswärme des Nachhärtens Q_{R} des zuvor isotherm gehärteten Systems gemäß

$$p_{\text{end}} = \frac{Q_{\text{ges}} - Q_{\text{R}}}{Q_{\text{ges}}} \quad (4.1)$$

bestimmt [110]. Die Reaktionswärmen Q_{ges} und Q_{R} wurden dabei mit Heizraten von 20 K/min bestimmt. Der Verlauf der Reaktionswärme $Q(t)$ einer isothermen Härtung eines Epoxidharz-Systems wird durch Integration der auf das Gewicht der Probe normierten Wärmestromkurven Φ_{norm} erhalten [110]:

$$Q(t) = \int_0^t \Phi_{\text{norm}}(t) dt \quad (4.2)$$

Der Verlauf des Umsatzes $p(t)$ wird durch Gleichsetzen des Endwertes der Reaktionswärme $Q(t \rightarrow \infty)$ einer isothermen Härtungsreaktion mit dem den nach Gleichung (4.1) bestimmten Endumsatz errechnet.

4.1.2 Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie

Das FT-IR-Spektrometer Nexus der Fa. Nicolet wurde zur Schwingungsbandenanalyse von Harz- und Härterkomponenten eingesetzt. Des weiteren wurden mit diesem Spektrometer Härtungsreaktionen von Epoxidharz-Systemen verfolgt. Dazu wurde die Proben zuvor in einem Ofen für eine bestimmte Zeit gehärtet und anschließend zum Messen auf Raumtemperatur gekühlt. Der Verlauf der Härtungsreaktionen wurde quantitativ mit Hilfe des Lambert-Beerschen-Gesetzes bestimmt [111]:

$$E = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot c \cdot l \quad (4.3)$$

E	=	Extinktion
I_0	=	Intensität des in das Medium einfallenden Lichtes
I	=	Intensität des austretenden Lichtes
ε	=	molarer dekadischer Extinktionskoeffizient
c	=	Konzentration
l	=	Dicke der Probe

Da die molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten der Schwingungsbanden von Epoxidharz-Systemen häufig nicht bekannt sind, wurden die Härtungsreaktionen anhand der optischen Dichten OD verfolgt. Dabei wird vorausgesetzt, daß die Extinktionskoeffizienten ε_i sämtlicher ausgewerteter Absorptionsbanden (i) zu jeder Zeit t konstant sind, d. h. daß die Extinktion direkt proportional zur Konzentration der zur betrachteten Bande zugehörigen Einheit ist.

$$OD_i = \log \frac{I_i^0}{I_i^t} = \varepsilon_i \cdot c_i \cdot l \quad (2.4)$$

Eine Normierung der optischen Dichten OD^{norm} der Absorptionsbanden (i) verschiedener Spektren (j) auf einen internen Standard (z.B. $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ Phenyl-Ring = 1508 cm^{-1}), dessen Absorption sich während der Reaktion nicht ändert, gewährleistet eine Vergleichbarkeit der

einzelnen Spektren. Dabei ist zu beachten, daß eine lineare Abhängigkeit natürlich nur innerhalb bestimmter Konzentrationsbereiche gültig ist.

$$OD_{i,j}^{\text{norm}} = \frac{OD_{i,j}^t}{OD_{i,j}^{\text{C=C, arom.}}} \quad (2.5)$$

4.1.3 Dynamisch-mechanische Analyse

Die dynamisch-mechanischen Messungen wurden mit einem ARES (*advanced rheometric expansion system*) DMTA (dynamisch-mechanische thermische Analyse) der Fa. Rheometric Scientific durchgeführt. Es wurden Proben mit rechteckiger Geometrie verwendet, deren Maße 40 mm x 10 mm x 3 mm betrugen. Sie wurden zuvor in einer Aluminiumform im Ofen für 24 Stunden bei der jeweiligen Temperatur gehärtet und dann bei 200 °C für eine halbe Stunde nachgehärtet. Die Messungen erfolgten mit einer Frequenz von 1 Hz und einer Heiz- bzw. Kühlrate von 2 K/min in einem Temperaturbereich von 20 °C bis 220 °C. Die Viskosität wurde mit demselben Gerät mit einer Platte-Platte-Geometrie gemessen. Der Plattenabstand betrug dabei 0,5 mm, der Plattendurchmesser 25 mm, die Frequenz 6,4 Hz und die Dehnung 25%.

4.1.4 MALDI-TOF-Massenspektrometrie

Massenspektroskopische Untersuchungen wurden mit dem Gerät MALDI Kompakt 4 der Fa. KRATOS Analytical durchgeführt. Sämtliche Verbindungen wurden in Aceton gelöst. Als Matrix wurde 2,4-Dihydroxybenzoesäure (DHB) verwendet. Die Proben setzen sich typischerweise aus 2,5-5 mg/ml der zu untersuchenden Substanz und 5 mg/ml Matrix (DHB) im Lösungsmittel Aceton zusammen.

4.2 Mikrostrukturelle Untersuchungsmethoden

4.2.1 Lichtmikroskopie

Zur lichtmikroskopischen Untersuchung wurde ein Polarisationsmikroskop Orthoplan der Fa. Leitz eingesetzt. Die Proben temperierung erfolgte mit dem Heiztisch FP 82 mit der dazugehörigen Steuereinheit FP80 der Fa. Mettler-Toledo. Die Aufnahmen der Bilder erfolgten mit der Digitalkamera DC 200 der Fa. Leica. Dazu befanden sich die Proben zwischen parallelen Objektträgern mit einem Abstand von 20 bis 200 µm.

4.2.2 Rasterelektronenmikroskopie

Der größte Anteil der mikrostrukturellen Untersuchungen wurde mittels Rasterelektronenmikroskopie durchgeführt. Hierzu stand ein Gerät der Fa. Elektronen-Optic-Service GmbH (TOPCON SM-300) zur Verfügung. Sämtliche Aufnahmen wurden an Kaltbrüchen, die mit Gold bedampft wurden, vorgenommen.

4.2.3 Transmissionselektronenmikroskopie

Zur Abbildung phasenseparierter Systeme im nm- bis μm -Bereich wurde ein Transmissionselektronenmikroskop Zeiss EM 10 der Fa. Reichert und Jung benutzt. Die dazu notwendigen Dünnschnitte (80 nm) wurden mit dem Mikrotom Ultra-Cut E angefertigt. Die Schnitte wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

4.2.4 Kleinwinkellichtstreuung

Die Kleinwinkellichtstreuung wurde verwendet, um entmischende Systeme mit einer Strukturlänge im Bereich von 1 μm bis 15 μm zu untersuchen. Bei der Kleinwinkellichtstreuung handelt es sich um einen Eigenbau. Der Aufbau der Apparatur und die Auswertung der Meßdaten sind in [112] ausführlich beschrieben. Die Proben befanden sich zur Untersuchung zwischen Objektträgern, deren Abstand 20 μm betrug.

4.2.5 Röntgenweitwinkelstreuung

Untersuchungen mittels Röntgenweitwinkelstreuung wurden mit einem Goniometer der Fa. Siemens (D500) in einer $\theta/2\theta$ -Anordnung durchgeführt. Als Strahlenquelle diente $\text{Cu K}\alpha$ -Strahlung. Die Streuintensitäten wurden in relativen Einheiten gemessen und unter Berücksichtigung der Lorentz- und Polarisationskorrektur ausgewertet.

4.3 Mechanische Prüfung

Die Messungen der Kerbschlagzähigkeit nach IZOD wurden mit einem Pendelschlagwerk der Fa. Frank durchgeführt. Die Kerbe hatte eine Tiefe von 2 mm und einen Radius von 2,5 mm. Die Geometrie der Proben betrug 80 mm \times 10 mm \times 2 mm. Sie wurden wie in Abschnitt 4.1.3 beschrieben hergestellt.

4.4 Molekular-dynamische Rechnung

Die molekular-dynamischen Rechnungen erfolgten mit den Programmen Discover 2.98 und Insight II der Fa. MSI [113]. Sie dienten der Bestimmung der mittleren Abstände und deren Abweichungen zwischen den funktionellen Gruppen in einem Molekül. Die Zeitschritte betrugen 1 fs, die Gesamtdauer der molekular-dynamischen Rechnung betrug 10^5 fs. Dabei wurde das Volumen und die Temperatur ($T = 353$ K), die in Form einer Energieverteilung nach der Boltzmann-Statistik in dem Programm berücksichtigt wurde, konstant gehalten. Zur Berechnung wurde das Kraftfeld CVFF verwendet. Die Strukturen der untersuchten Moleküle befanden sich vor der molekular-dynamischen Rechnung im energetisch günstigsten Zustand. Dazu wurde ein iteratives Energieminimierungsverfahren verwendet. Als Konvergenzkriterium wurde festgelegt, daß die Abweichung der Energie durch eine Konformationsänderung weniger als $0,0002 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ \AA}^{-1}$ betragen muß. Der mittlere Abstand zwischen zwei funktionellen Gruppen eines Moleküls wurde aus dem arithmetischen Mittelwert der einzelnen Zeitschritte der molekular-dynamischen Rechnung bestimmt, die mittlere Abweichung des Abstandes aus der Standardabweichung.

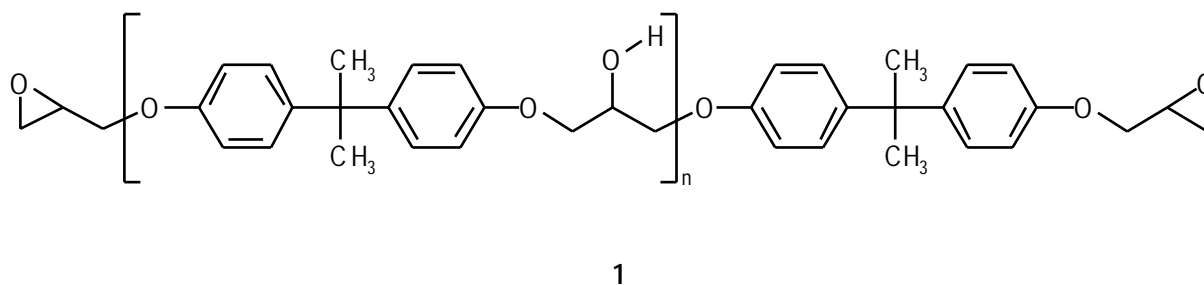
5 Untersuchungen an einem Modellsystem

Für ein grundlegendes Verständnis des Schwindungsverhaltens von Epoxidharz-Systemen muß von einem einfach aufgebauten Modellsystem ausgegangen werden. Das in diesem Kapitel vorgestellte Zweikomponenten-System besteht aus einer Harzkomponente und einem Härter. Die Härtung erfolgt unter Einsatz eines basischen Beschleunigers. Es wurde ein anwendungsnahes System ausgewählt, das in modifizierter Form als Elektrogießharz zur Verkapselung von elektronischen Bauteilen eingesetzt wird [5]. Im folgenden werden ausführliche Untersuchungen am Modellsystem mit gängigen Methoden wie Infrarot-Spektroskopie, Kalorimetrie, dynamisch-mechanische Analyse und Mikroskopie vorgestellt. Sie erlauben es, die Abhängigkeiten der Kinetik und der Materialeigenschaften des Modellsystems von den Härtungsparametern zu verstehen. Diese Abhängigkeiten werden mit Ergebnissen aus zeitaufgelösten Untersuchungen zur Reaktionsschwindung verglichen, um daraus ein besseres Bild des Schwindungsverhaltens dieses Epoxidharz-Systems zu erhalten.

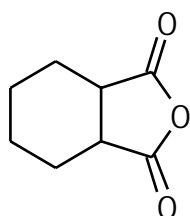
5.1 Charakterisierung der Ausgangsverbindungen

Als Harzkomponente wird Bisphenol A Diglycidylether (DGEBA) **1** mit $\bar{n} = 0,02$ verwendet, als Härterkomponente Hexahydrophthalsäureanhydrid (HHPA) **2**. Die Härtung erfolgt mit dem Beschleuniger 2-Ethyl-4-methyl-imidazol (2,4-EMI) **3**. Die Strukturformeln der Verbindungen sind in den *Schemata 5.1* und *5.2* dargestellt.

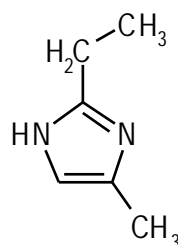
5.1 Charakterisierung der Ausgangsverbindungen



Schema 5.1: Strukturformel der Harzkomponente Bisphenol A Diglycidylether (DGEBA) **1**.



2



3

Schema 5.2: links: Strukturformel der Härterkomponente Hexahydrophthalsäureanhydrid (HHPA) **2**; rechts: Strukturformel des Beschleunigers 2-Ethyl-4-methyl-imidazol (2-4-EMI) **3**.

In Abb. 5.1 ist ein Maldi-TOF-Massenspektrum der Harzkomponente DGEBA **1** mit einer durchschnittlichen Repetiereinheit $\bar{n} = 0,02$ dargestellt. Der Massenpeak $m/z = 340$ ist der Harzkomponente **1** mit der Repetiereinheit Null zuzuordnen, die Massenpeaks bei $m/z = 364$ und $m/z = 380$ entsprechen den Adukten des Natrium- bzw. Kaliumsalzes. Des weiteren ist eine Repetiereinheit zwei im Massenspektrum von **1** bei $m/z = 908$ zu erkennen. Die Repetiereinheit eins und Repetiereinheiten größer als zwei sind im Massenspektrum nicht vorhanden. Allerdings kann ausgehend von der Repetiereinheit eins eine weitere Substanzklasse bestimmt werden. Der Massenpeak $m/z = 534$ entspricht dem Natriumadukt eines Bisphenol A mit $n = 1$.

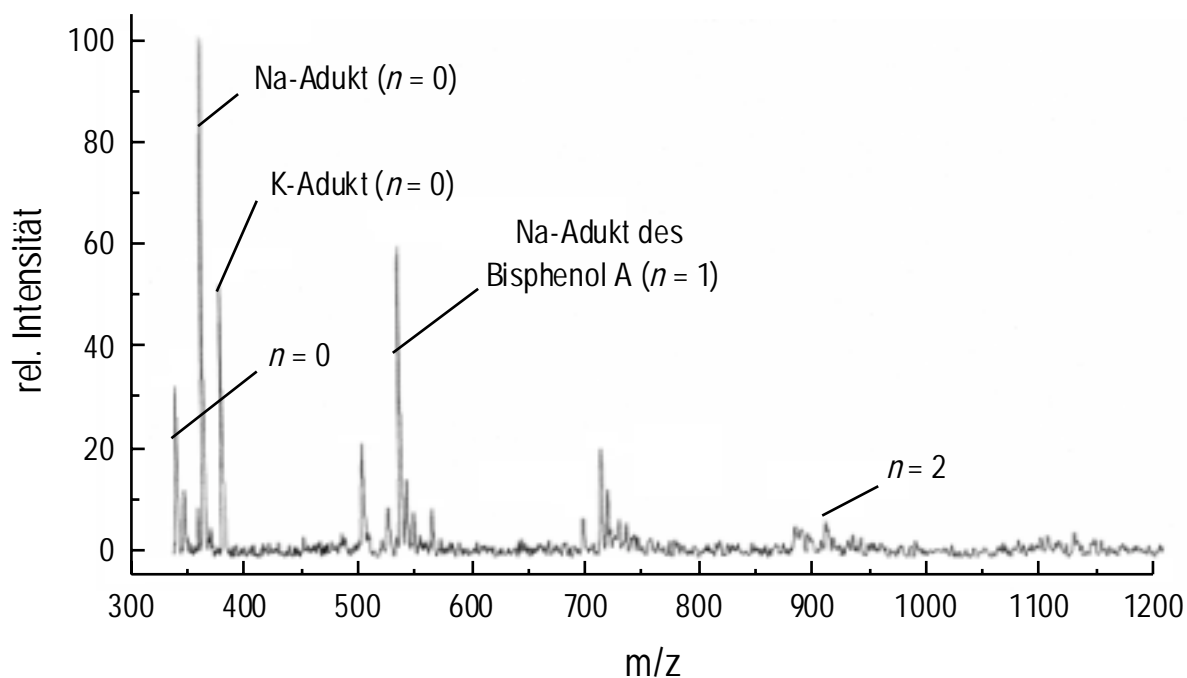


Abb. 5.1: Maldi-TOF-Massenspektrum der Harzkomponente Bisphenol A Diglycidylether (DGEBA) **1**.

Insgesamt sind in dem Massenspektrum von **1** 23 Massenpeaks vorhanden. Daher ist davon auszugehen, daß weitere Substanzen mit anderen funktionellen Gruppen vorliegen. Das vom Hersteller angegebene Epoxid-Äquivalent-Gewicht der Verbindung **1** beträgt 174 g. Wird angenommen, daß keine Repetiereinheiten höher als zwei vorhanden sind, kann der Anteil von Verbindung **1** mit einer Repetiereinheit Null aus dem Epoxid-Äquivalent-Gewicht abgeschätzt werden. Er liegt im Bereich von 98% bis 99%. Dieser Wert ist für industrielle Epoxidharze typisch [4].

5.1 Charakterisierung der Ausgangsverbindungen

Abb. 5.2 zeigt die FT-IR-Spektren der Harzkomponente DGEBA **1**, der Härterkomponente HHPA **2** und des Gemisches aus Harz- und Härterkomponente im Verhältnis von 120 g: 100 g. Die Zuordnung der charakteristischen Schwingungsbanden dieser Spektren findet sich in Tab. 5.1. Ein Vergleich der Schwingungsresonanzen des Gemisches der Einzelkomponenten zeigt, daß die C=O Valenzschwingungen der Säureanhydridgruppe von HHPA bei 1778 und 1856 cm^{-1} und die C=C Valenzschwingungen der Phenylringe von DGEBA bei 1508, 1581 und 1608 cm^{-1} nicht durch andere Schwingungsbanden überlagert werden. Die für Epoxidgruppen typischen C-O Valenzschwingungen bei 864 und 910 cm^{-1} sind in dem Gemisch von Absorptionsbanden der Säureanhydridgruppe überlagert. Damit ist eine Verfolgung der Reaktion mit der FT-IR-Spektroskopie nur für die Säureanhydridgruppe anhand der Absorptionen bei 1778 und 1856 cm^{-1} möglich.

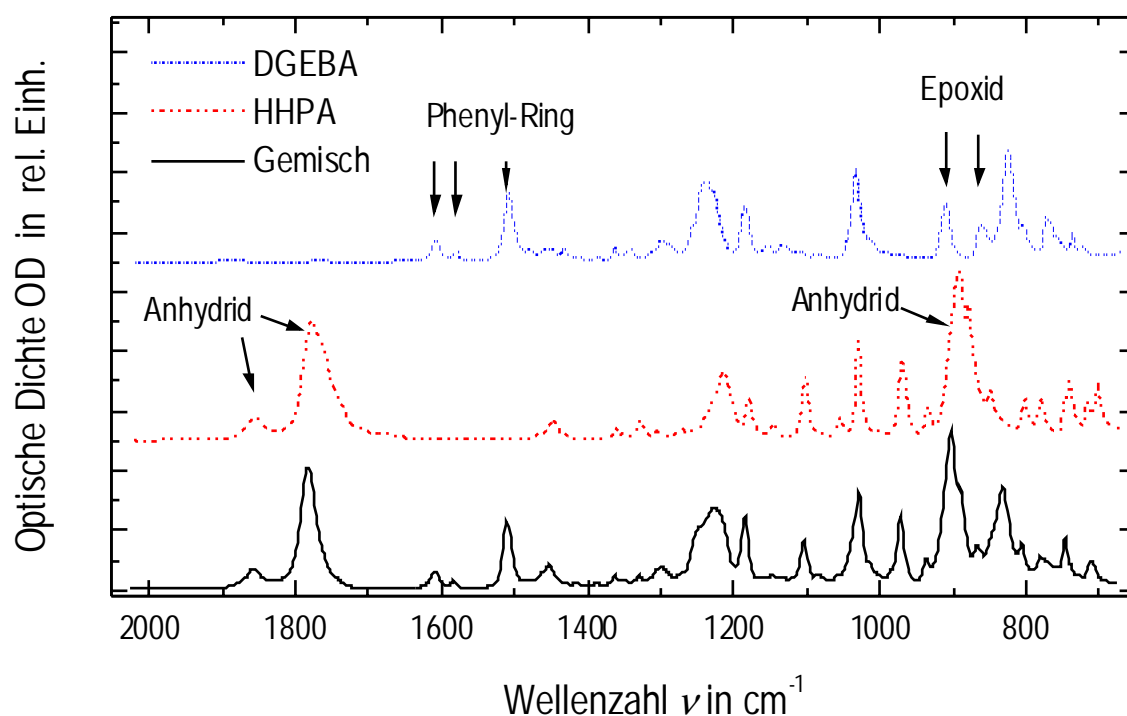


Abb. 5.2: FT-IR-Spektren des Bisphenol A Diglycidylethers (DGEBA) **1**, von Hexahydrophthalsäureanhydrid (HHPA) **2** und des Gemisches der Harz- und Härterkomponenten im Verhältnis 120 g : 100 g.

Tab. 5.1: Zuordnung charakteristischer Absorptionen von Bisphenol A Diglycidylether (DGEBA) **1** und Hexahydrophthalsäureanhydrid (HHPA) **2**.

Diglycidylether Bisphenol A		Hexahydrophthalsäureanhydrid	
Wellenzahl ν in cm^{-1}	Bandenzuordnung	Wellenzahl ν in cm^{-1}	Bandenzuordnung
825	$\delta_{\text{C-H}}$ Phenyl-Ring	879	$\nu_{\text{C-O}}$ Anhydrid
864	$\gamma_{\text{C-O}}$ Epoxid-Ring	891	$\nu_{\text{C-O}}$ Anhydrid
910	$\gamma_{\text{C-O}}$ Epoxid-Ring	933	$\nu_{\text{C-O}}$ Anhydrid
1034	$\nu_{\text{C(}\phi\text{)-O(alkyl)}}$ Ether	1030	$\nu_{\text{C-C}}$ Alkyl
1184	$\delta_{\text{C-H}}$ von $\phi\text{-O}$		
1238	$\nu_{\text{C(}\phi\text{)-O(alkyl)}}$ Ether		
1298	δ_{CH_2} wagg	1213	$\nu_{\text{C-O-C}}$ Ether
1363	δ_{CH_2} sym		
1385	δ_{CH_2} sym	1332	δ_{CH_2} sym
1464	δ_{CH_2} asym	1362	δ_{CH_2} sym
1508	$\nu_{\text{C=C}}$ Phenyl-Ring	1446	δ_{CH_2} asym
1581	$\nu_{\text{C=C}}$ Phenyl-Ring		
1608	$\nu_{\text{C=C}}$ Phenyl-Ring	1778	$\nu_{\text{C=O}}$ Anhydrid
2875	$\nu_{\text{C-H}}$ Alkyl	1856	$\nu_{\text{C=O}}$ Anhydrid
2931	$\nu_{\text{C-H}}$ Alkyl	2856	$\nu_{\text{C-H}}$ Alkyl
2967	$\nu_{\text{C-H}}$ Alkyl	2927	$\nu_{\text{C-H}}$ Alkyl
3050	$\nu_{\text{C-H}}$ Phenyl-Ring	2948	$\nu_{\text{C-H}}$ Alkyl

5.2 Infrarotspektroskopische Verfolgung der Reaktion des Epoxidharz-Systems

In Abb. 5.3 sind die Fourier-Transform-Infrarot-Spektren (FT-IR) des ungehärteten und des 400 min bei 80 °C gehärteten Epoxidharz-Systems gegenübergestellt. Das Verhältnis von Harz- zu Härterkomponente beträgt 120 g : 100 g. Dies entspricht einem Äquivalentmolenbruch der Harzkomponente von $x_{\text{eq}} = 0,52$. Der Umsatz liegt bei diesen Härtingsbedingungen bei 81%. Der maximal erreichbare Umsatz des Systems liegt bei 100%. Durch die Härtung

5.2 Infrarotspektroskopische Verfolgung der Reaktion des Epoxidharz-Systems

ergibt sich eine Abnahme der optischen Dichte OD der Schwingungsbanden der Säureanhydridgruppe bei $1778, 1856\text{ cm}^{-1}$ und der Epoxidgruppe und Säureanhydridgruppe im Bereich von 900 cm^{-1} . Gleichzeitig haben sich neue Banden bei 1725 cm^{-1} und im Bereich von $1100\text{ bis }1300\text{ cm}^{-1}$ gebildet.

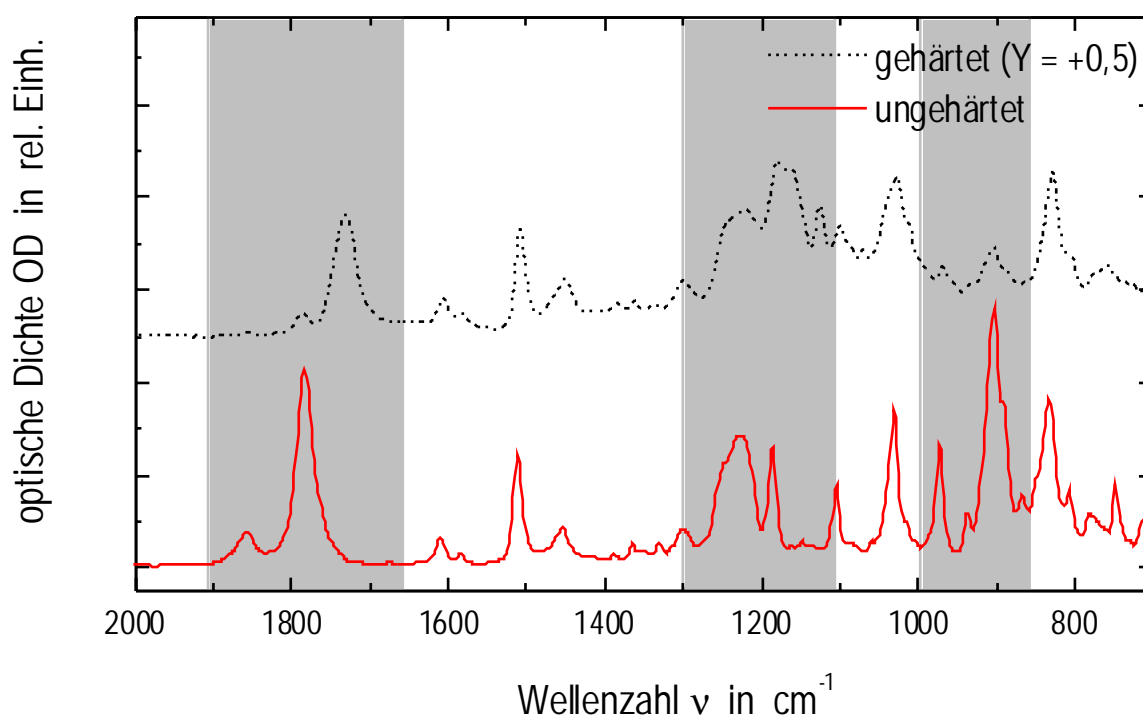


Abb. 5.3: FT-IR-Spektren des ungehärteten und gehärteten Epoxidharz-Systems DGEBA/HHPA/2,4-EMI in Verhältnis 120 g : 100 g : 1,2 g (Härtungstemperatur $T = 80\text{ °C}$; Reaktionszeit $t = 400\text{ min}$).

Die Absorptionsbande bei 1725 cm^{-1} ist der $\text{C}=\text{O}$ Valenzschwingung eines neuen Esters zuzuordnen, während die Zuweisung der Banden im Bereich von $1100\text{ bis }1300\text{ cm}^{-1}$ nicht eindeutig ist und kontrovers diskutiert wird [26,114]. Es handelt sich um $\text{C}=\text{O}$ Valenzschwingungen, die entweder der umgesetzten Harz- oder der Härterkomponente zuzuordnen sind. Die zur quantitativen Auswertung der Reaktionskinetik interessanten Absorptionsbereiche von $1700\text{ bis }1900\text{ cm}^{-1}$ und von $800\text{ bis }1000\text{ cm}^{-1}$ sind in den Abb. 5.4 und 5.5 noch einmal vergrößert dargestellt. Es handelt sich um FT-IR-Spektren, die nach einer Härtingszeit

von 100 min aufgenommen wurden. Durch eine Gaußanalyse der Absorptionsbanden (die Anzahl der Banden wurde zuvor festgelegt) konnten die einzelnen Schwingungsbanden voneinander getrennt werden. Man erkennt, daß die aus dieser Analyse bestimmten Kurven weitestgehend mit den Spektren übereinstimmen. Die Schwingungsbanden bei 1856 und 1778 cm^{-1} sind den C=O Valenzschwingungen des Anhydrids, die Bande bei 1733 cm^{-1} ist der C=O Valenzschwingung des entstandenen Esters und die Bande bei 1703 cm^{-1} der C=O Valenzschwingung eines Carboxylat-Anions zuzuordnen [26].

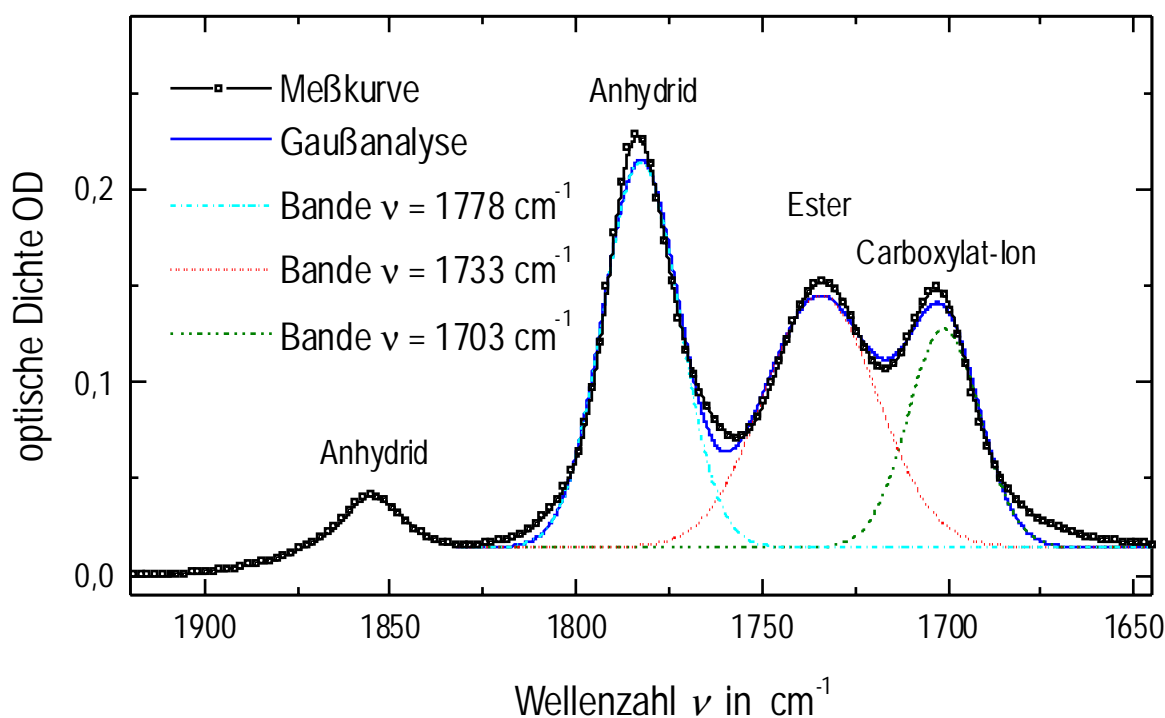


Abb. 5.4: FT-IR-Spektrum und Gaußanalyse des Epoxidharz-Systems DGEBA/HHPA/2,4-EMI im Verhältnis 120 g : 100 g : 1,2 g (Härtungstemperatur $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$, Reaktionszeit $t = 100\text{ min}$).

Die Absorptionsbanden bei 885 und 935 cm^{-1} sind charakteristisch für Anhydride, die Bande bei 900 cm^{-1} für Epoxide [26]. Man erkennt, daß sich die einzelnen Schwingungsbanden im Bereich von 1700 bis 1900 cm^{-1} weniger überlagern als im Bereich von 800 bis 1000 cm^{-1} . Die Bestimmung des kinetischen Verlaufes der Reaktion ist daher nur mit den Schwingungsbanden

5.2 Infrarotspektroskopische Verfolgung der Reaktion des Epoxidharz-Systems

im Bereich von 1700 bis 1900 cm^{-1} sinnvoll. Abb. 5.6 zeigt die Veränderung der FT-IR-Spektren des Epoxidharz-Systems im Bereich von 1700 bis 1900 cm^{-1} während der Härtung bei $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu verschiedenen Reaktionszeiten. Man erkennt deutlich eine Abnahme der optischen Dichte der Säureanhydrid-Schwingungsbanden bei 1778 cm^{-1} und 1856 cm^{-1} und eine Zunahme der optischen Dichte der Esterschwingungsbande bei 1733 cm^{-1} .

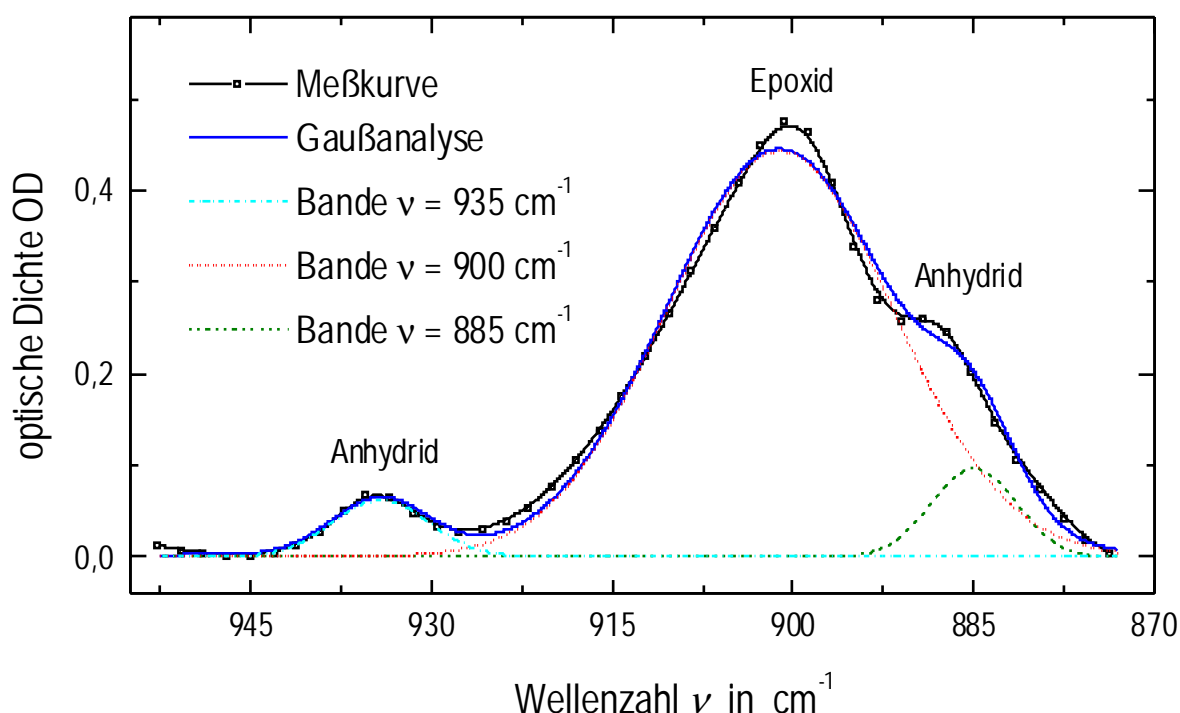


Abb. 5.5: FT-IR-Spektrum und Gaußanalyse des Epoxidharz-Systems DGEBA/HHPA/2,4-EMI im Verhältnis 120 g : 100 g : 1,2 g (Härtungstemperatur $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$, Reaktionszeit $t = 100\text{ min}$).

Die Intensität der Absorptionsbande des Carboxylat-Anions bei 1703 cm^{-1} nimmt am Beginn der Reaktion zu und durchläuft ein Maximum nach einer Reaktionszeit von 210 min. Das Auftreten eines isosbestischen Punktes bei 1760 cm^{-1} zeigt, daß bei der Abnahme der Anhydridkonzentration und der Zunahme der Esterkonzentration keine voneinander unabhängigen Teilreaktionen auftreten. Insbesondere kann man dadurch ausschließen, daß die Reaktion über eine Zwischenstufe abläuft, die sich anreichert und selbst wieder Licht absorbiert. Demzufolge stellen die Carboxylat-Anionen keine Zwischenverbindung dar. Diese

Aussage steht im Einklang mit Modellvorstellungen zum Reaktionsmechanismus aus Arbeiten von Matejka [36] und Steinmann [29] (vgl. Abschnitt 2.1.2).

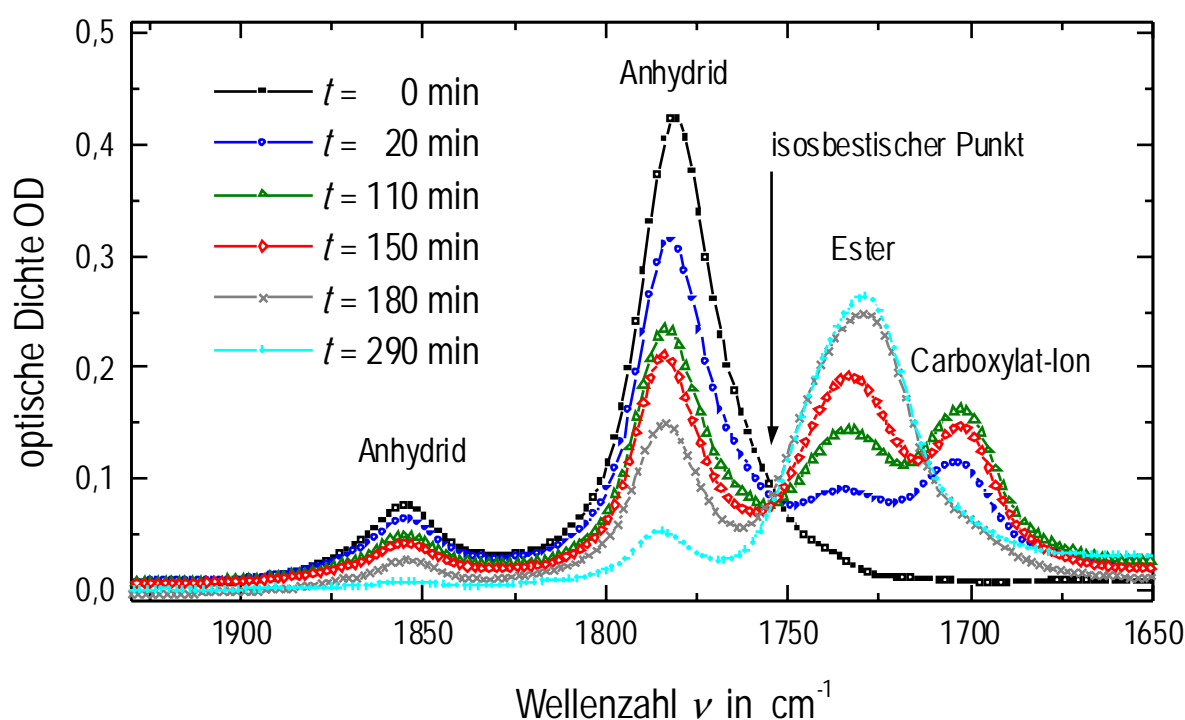


Abb. 5.6: FT-IR-Spektren des Epoxidharz-Systems DGEBA/HHPA/2,4-EMI im Verhältnis 120 g : 100 g : 1,2 g für verschiedene Reaktionszeiten (Härtungstemperatur $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Ein isosbestischer Punkt kann noch deutlicher durch ein Extinktionsdifferenzen-Diagramm ED nachgewiesen werden [115]. Die Differenz der Extinktionen $E(\nu_{m,t}) - E(\nu_{m,t=0})$ muß in einem solchen Fall eine lineare Funktion von $E(\nu_{n,t}) - E(\nu_{n,t=0})$ sein; ν_m und ν_n sind dabei beliebige Wellenzahlen aus dem Absorptionsbereich. Gleiches gilt für die optische Dichte, deren Differenzen ODD in Abb. 5.7 für die Wellenzahlen 1729, 1770 und 1853 als Funktion von ODD_{1785} dargestellt sind. Es zeigen sich lineare Zusammenhänge. Bei zwei oder mehreren unabhängigen Teilreaktionen, würde sich kein lineares Differenzendiagramm ergeben.

Die Umsatz-Zeit-Kurven der Esterbildung und der Abnahme des Säureanhydrides, die mit der FT-IR-Spektroskopie erhalten wurden, sind in Abb. 5.8 dargestellt. Die Bestimmung dieser

5.2 Infrarotspektroskopische Verfolgung der Reaktion des Epoxidharz-Systems

Kurven erfolgt über die Absorptionsbanden bei 1856 und 1733 cm^{-1} . Als interner Standard wurde die Absorptionsbande bei 1508 cm^{-1} verwendet. Zum Vergleich ist in dieses Diagramm

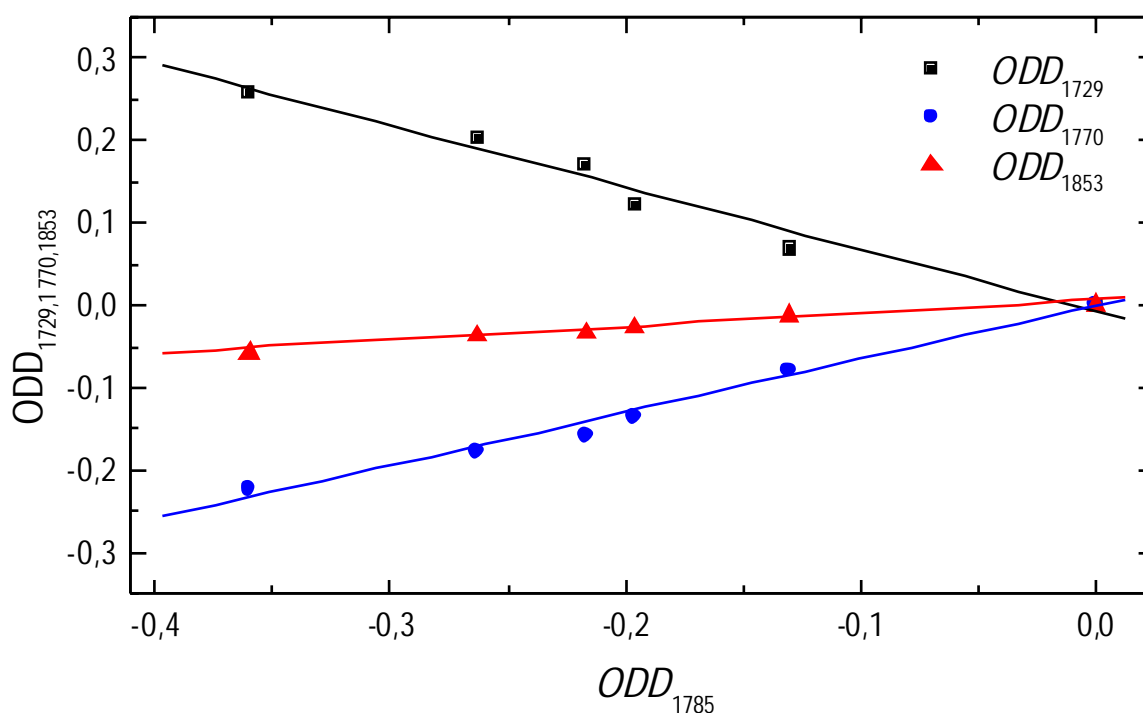


Abb. 5.7: Differenzendiagramm der optischen Dichten des Epoxidharz-Systems DGEBA/HHPA/2,4-EMI im Verhältnis 120 g : 100 g : 1,2 g (Härtungstemperatur $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$).

eine kalorimetrisch bestimmte Umsatz-Zeit-Kurve eingetragen (zur Bestimmung des Umsatzes mit der Kalorimetrie siehe Abschnitt 4.1.1). Während die FT-IR-Spektroskopie die getrennte Bestimmung des Umsatzes reagierender bzw. sich neu bildender Gruppen erlaubt, kann mit der Kalorimetrie nur der Umsatz der Gesamtreaktion bestimmt werden. Man erkennt in Abb. 5.8 daß der Verlauf des Umsatzes, der mit der Kalorimetrie bestimmt wurde, dem Verlauf des Umsatzes der Esterbildung bzw. der Abnahme des Säureanhydrides entspricht. Das bedeutet, daß es keine weiteren Reaktionen neben der Esterbildung gibt. Die in Abschnitt 2.1.1 beschriebene mögliche Homopolymerisation von Harzmolekülen wird durch die Verwendung des Beschleunigers vollständig unterdrückt. Aus Abb. 5.8 wie auch aus dem Differenzdiagramm der optischen Dichten geht hervor, daß die Esterbildung eine lineare

Funktion der Abnahme des Säureanhydrides ist. Da die Endumsätze der beiden funktionellen Gruppen ebenfalls gleich sind, folgt hieraus indirekt, daß sich die funktionellen Gruppen der Harz- und Härterkomponente zu gleichen Teilen miteinander umsetzen.

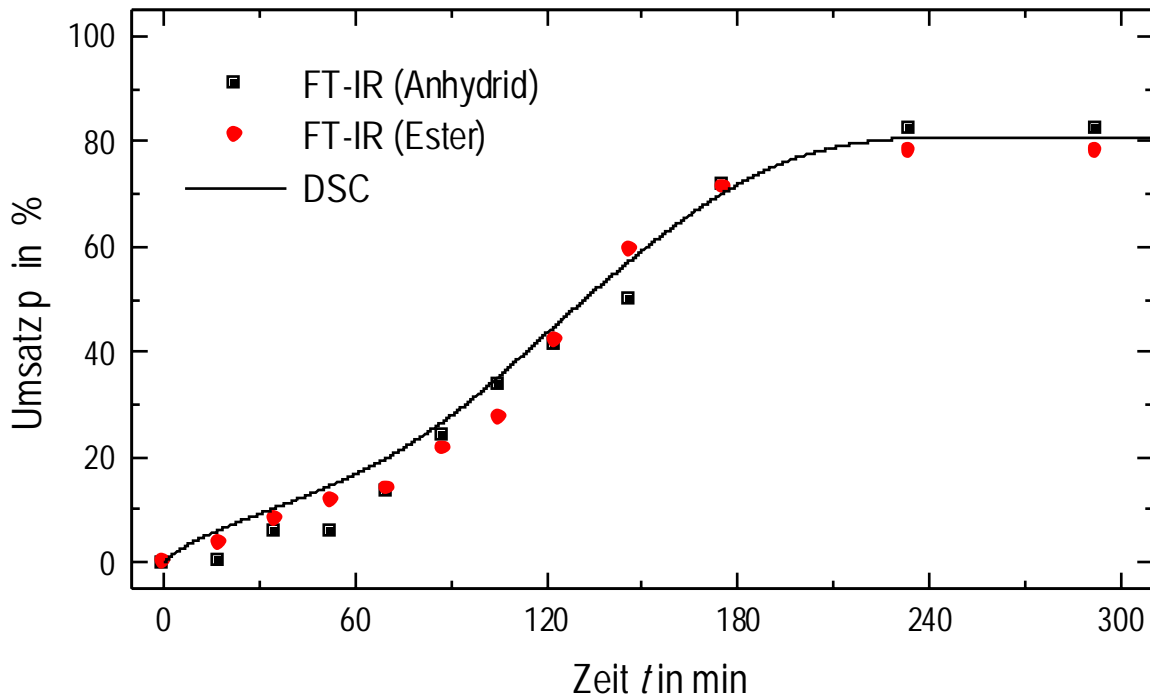


Abb. 5.8: Vergleich der Umsatz-Zeit-Kurven des Epoxidharz-Systems DGEBA/HHPA/2,4-EMI im Verhältnis 120 g : 100 g : 1,2 g, die mit der FT-IR-Spektroskopie und mit der Differenzkalorimetrie (DSC) bestimmt wurden (Härtungstemperatur $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Aufgrund der vorliegenden Ergebnisse kann davon ausgegangen werden, daß es sich bei diesem System um eine Stufenpolymerisation handelt, bei der sich die Harzkomponente mit der Härterkomponente alternierend umsetzt. Entsprechende Veröffentlichungen zur sauren Härtung von Epoxidharzen unterlegen diese Aussage [26,27,32-35].

5.3 Härtungstemperatur und Beschleunigeranteil als Reaktionsparameter

Im folgenden Abschnitt wird der Einfluß der Härtungsparameter Temperatur T und Beschleunigeranteil x auf die Kinetik der Reaktion und auf die Materialeigenschaften des

5.3 Härtungstemperatur und Beschleunigeranteil als Reaktionsparameter

Modellsystems untersucht. Das Verhältnis von Harz- zu Härterkomponente beträgt 120 g : 100 g und wird konstant gehalten. Dies entspricht einem Äquivalentmolenbruch der Harzkomponente von $x_{\text{eq}} = 0,52$.

5.3.1 Differenzkalorimetrie

Abb. 5.9 zeigt die normierten Wärmeströme und Umsätze des Epoxidharz-Systems für isotherme Härtungen bei unterschiedlichen Temperaturen. Man erkennt, daß mit steigender Temperatur die Reaktion zunehmend schneller abläuft.

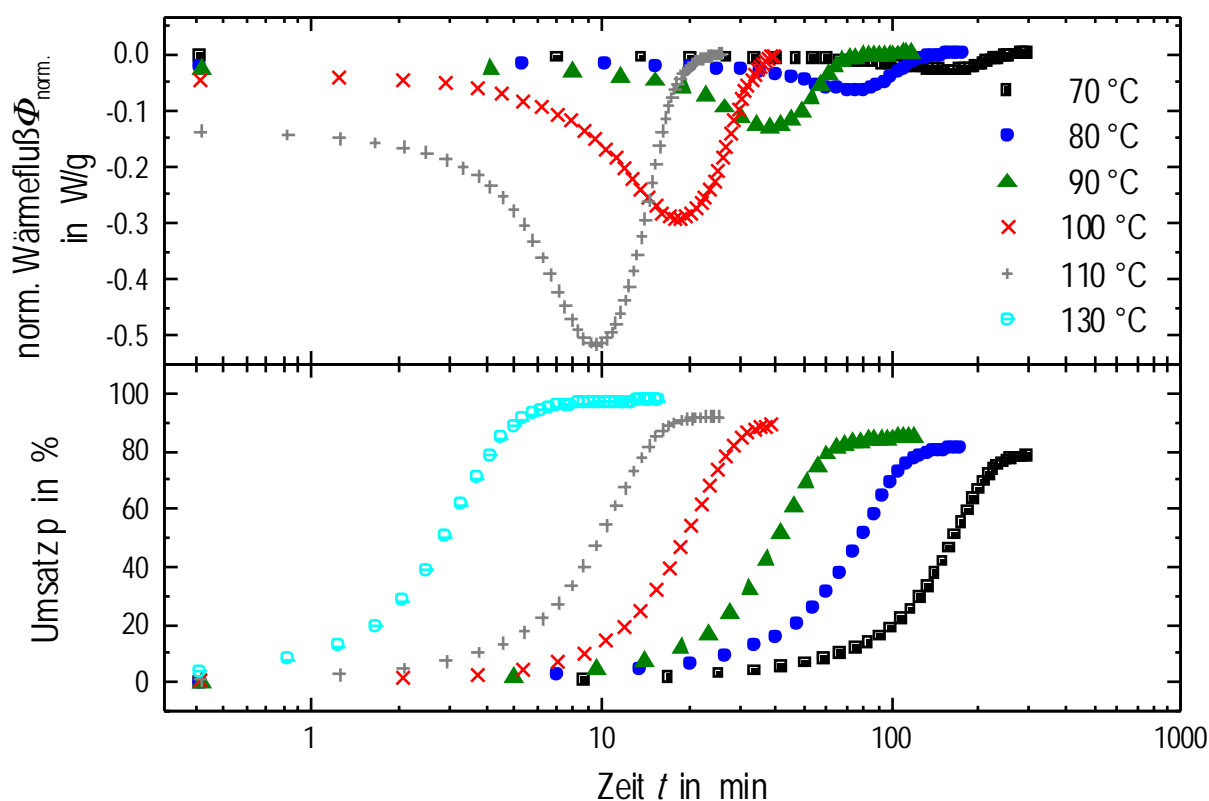


Abb. 5.9: Kalorimetrisch bestimmte, normierte Wärmeströme und Umsätze des Epoxidharz-Systems DGEBA/HHPA/2,4-EMI im Verhältnis 120 g : 100 g : 2,4 g für verschiedene Härtungstemperaturen. Die Verlauf des Wärmeflusses für $T = 130$ °C ist nicht eingezeichnet, da der Wärmestrom so stark ist, daß dann das Verhalten bei tiefen Temperaturen nichtmehr erkennbar wäre.

Der maximale normierte Wärmestrom nimmt mit höherer Temperatur exponentiell zu (Abb. 5.9 oben). Die aus den Wärmeströmen bestimmten Umsatz-Zeit-Kurven (Auswertung

siehe Abschnitt 4.1.1) zeigen einen sigmoidalen Reaktionsverlauf (untere Hälfte von Abb. 5.9). Der Endumsatz der Reaktion steigt im Temperaturbereich von 70-130 °C stark an und geht bei 130 °C ($p_{\text{end}} = 100\%$) in eine Sättigung über. Eine detaillierte Diskussion des Kurvenverlaufes der Endumsätze in Abhängigkeit von der Härtungstemperatur erfolgt in Abschnitt 5.3.6. In Abb. 5.10 ist die Abhängigkeit der Reaktion vom Beschleunigeranteil zu erkennen. In der oberen Hälfte sind die normierten Wärmeströme für verschiedene Beschleunigeranteile als Funktion der Zeit dargestellt, in der unteren Hälfte die entsprechenden Umsätze. Man erkennt, daß mit höherem Beschleunigeranteil die Reaktionsgeschwindigkeit und die maximalen normierten Wärmeströme zunehmen. Die Endumsätze sind entsprechend der Definition eines Beschleunigers unabhängig vom Beschleunigeranteil.

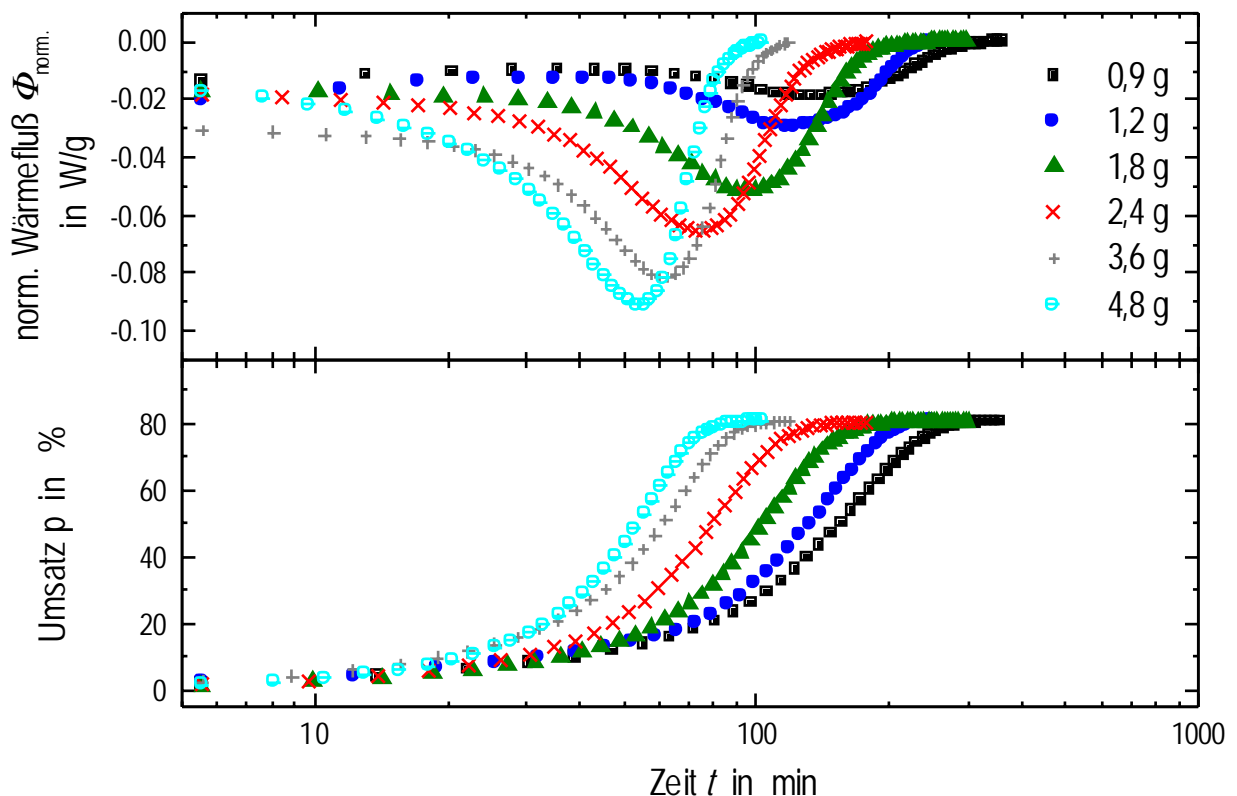


Abb. 5.10: Kalorimetrisch bestimmte, normierte Wärmeströme und Umsätze des Epoxidharz-Systems DGEBA/HHPA/2,4-EMI im Verhältnis 120 g : 100 g : x g für verschiedene Beschleunigeranteile (Härtungstemperatur $T = 80\text{ °C}$).

5.3.2 Bestimmung der Geschwindigkeitsgleichung

Im folgenden Abschnitt wird die Geschwindigkeitsgleichung des Epoxidharz-Systems bestimmt. Hierzu ist es hilfreich den Mechanismus einer Reaktion zu verwenden, um den richtigen Ansatz für die Geschwindigkeitsgleichung der Reaktion zu erhalten. In Abschnitt 2.1.1 wurde gezeigt, daß der Epoxidring der Harzkomponente durch eine Säureanhydridgruppe nukleophil unter Bildung einer Alkoholgruppe angegriffen wird. Der während der Reaktion entstandene Alkohol wirkt im weiteren Verlauf der Reaktion katalysierend. Die allgemeinste Form einer autokatalytischen Reaktion wird durch den Ausdruck

$$\frac{dp}{dt} = (k_1 + k_2 \cdot p^m) \cdot (1 - p)^n \quad (5.1)$$

beschrieben [116]. Dabei ist m die Reaktionsordnung der autokatalytischen Reaktion mit der Geschwindigkeitskonstanten k_1 und n die Reaktionsordnung der durch den Beschleuniger katalysierten Reaktion mit der dazugehörigen Geschwindigkeitskonstante k_2 . Die Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 sind nicht die realen Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen, sondern nur experimentell ermittelte, „scheinbare“ Geschwindigkeitskonstanten. Durch Variation der Verhältnisse der einzelnen Komponenten ist die Bestimmung der realen Geschwindigkeitskonstante möglich [27]. Mit der Umstellung von Gleichung (5.1) nach

$$\frac{\left(\frac{dp}{dt}\right)}{(1 - p)^n} = k_1 + k_2 \cdot p^m \quad (5.2)$$

und der Auftragung von $(dp/dt) / (1 - p)^n$ gegen p^m ergibt sich eine Gerade mit der Steigung k_2 und dem Achsenabschnitt k_1 . Dies ist in *Abb. 5.11* für das Epoxidharz-System für drei Härtungstemperaturen gezeigt. Zu Beginn der Reaktion werden die Kurvenverläufe im Bereich von 0% bis 8% Umsatz gut durch eine autokatalytische Geschwindigkeitsgleichung zweiter Ordnung beschrieben ($m = 1, n = 2$). Die unkatalysierte saure Härtung von Epoxidharz-Systemen wird ebenfalls durch eine Geschwindigkeitsgleichung zweiter Ordnung erfaßt. Die Abnahme der Epoxidkonzentration wird dabei durch ein Geschwindigkeitsgesetz beschrieben,

das erster Ordnung bezüglich der Epoxidkonzentration und erster Ordnung bezüglich der Säureanhydridkonzentration ist [117]. Aufgrund dieser Tatsache wird die Annahme gemacht, daß zu Beginn der katalysierten Reaktion der Beschleuniger nicht oder nur zu einem Teil wirksam ist. Bei hohen Umsätzen weichen die experimentell ermittelten Kurvenverläufe in Abb. 5.12 von den theoretischen Kurven merklich ab.

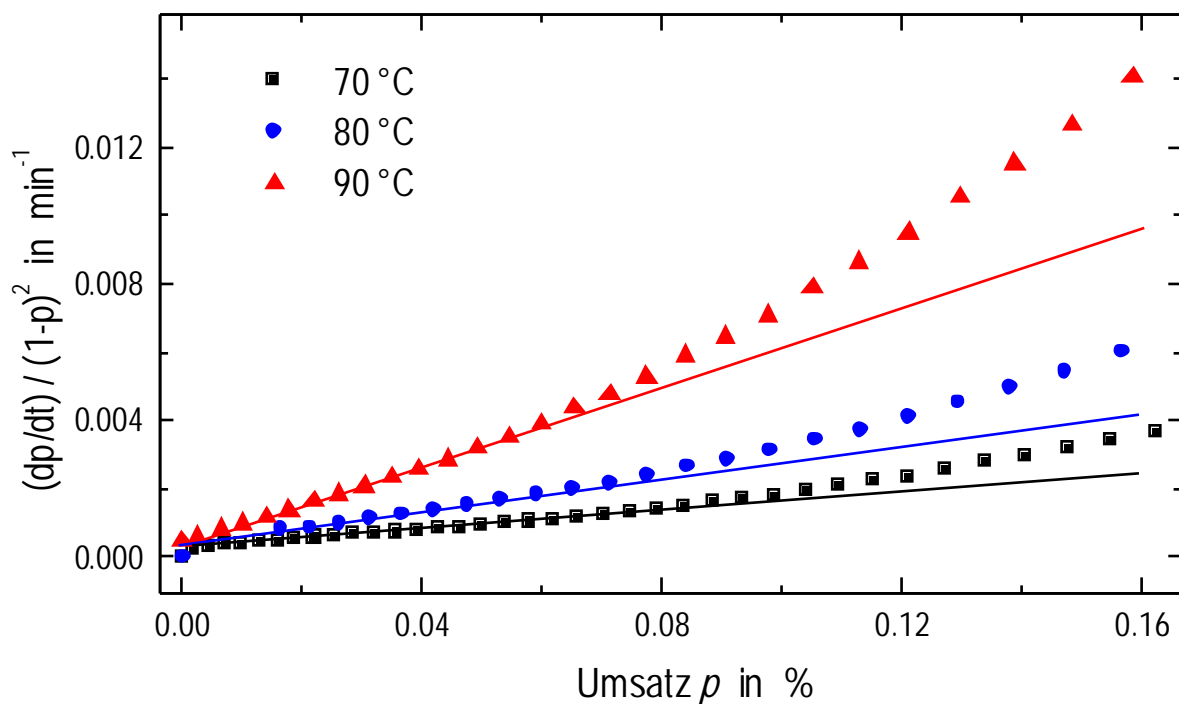


Abb. 5.11: Anpassung von Gleichung (5.2) ($m = 1$, $n = 2$) an die Meßdaten des Epoxidharz-Systems DGEBA/HHPA/2,4-EMI im Verhältnis 120 g : 100 g : 2,4 g für verschiedene Härtungstemperaturen (durchgezogene Linie: Anpassung nach Gleichung (5.2); Symbole: Meßwerte).

Das Abweichen von den theoretischen Kurven kann mehrere Gründe haben:

- ◆ Läuft die Reaktion vollständig katalysiert ab, wird das Säureanhydrid beschleunigt mit dem Polymeren umgesetzt, und die Geschwindigkeitsgleichung wird erster Ordnung bezüglich der Epoxidkonzentration.

5.3 Härtungstemperatur und Beschleunigeranteil als Reaktionsparameter

- Die während der Reaktion einsetzende Mikrogelierung führt zur Bildung von Clustern. Aufgrund des dadurch bedingten Viskositätsanstieges in der Probe verläuft die Reaktion nun diffusionskontrolliert. Da der Diffusionskoeffizient der Harzkomponente größer ist als der der Härterkomponente, wird die Reaktionsgeschwindigkeit erster Ordnung bezüglich der Epoxidkonzentration. Der Mechanismus der diffusionskontrollierten Reaktion wird von Wedler ausführlich beschrieben [111].

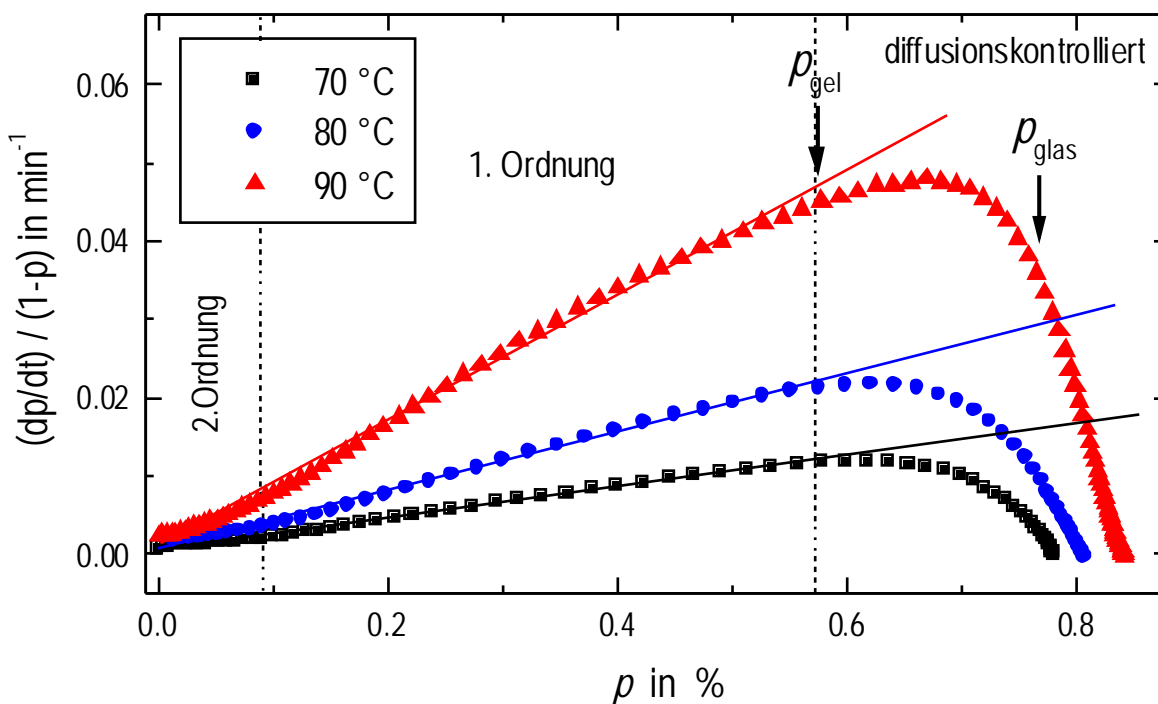


Abb. 5.12: Anpassung von Gleichung (5.2) ($m = 1, n = 1$) an die Meßdaten des Epoxidharz-Systems DGEBA/HHPA/2,4-EMI im Verhältnis 120 g : 100 g : 2,4 g für verschiedene Härtungstemperaturen (durchgezogene Linie: Anpassung nach Gleichung (5.2); Symbole: Meßwerte).

Die Annahme, daß die autokatalytische Reaktion zweiter Ordnung während der Reaktion in eine autokatalytische Reaktion erster Ordnung wechselt ($m = 1, n = 1$), wird durch Abb. 5.12 belegt. Im Bereich von 10% bis 57% Umsatz zeigen die Kurvenverläufe des Epoxidharz-Systems für verschiedene Härtungstemperaturen eine lineare Abhängigkeit, die mit den theoretischen Kurven übereinstimmt. Das Abknicken der Kurven oberhalb von 57% Umsatz ist

durch die makroskopische Gelierung bedingt. Nach Erreichen des Gelierungspunktes bei 57% (siehe Abschnitt 5.3.8) sinken die Beweglichkeiten der Reaktanden aufgrund der makroskopischen dreidimensionalen Vernetzung. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird nun zunehmend durch die Diffusion der Harz- und Härterkomponente beschrieben. Nach der Verglasung bei 76% bis 79% (siehe Abschnitt 5.3.5) fallen die Kurven steil ab. Von diesem Zeitpunkt an ist die Reaktionsgeschwindigkeit vollständig diffusionskontrolliert.

Fournier *et al.* schlugen vor, Gleichung (5.1) mit einer empirischen „Diffusionsfunktion“ $f_d(p)$

$$f_d(p) = \left[\frac{2}{1 + \exp[(p - p_{\text{end}} / b)]} - 1 \right] \quad (5.3)$$

zu multiplizieren [118]:

$$\frac{dp}{dt} = (k_1 + k_2 \cdot p^m) \cdot (1 - p)^n \times f_d(p) \quad (5.4)$$

p_{end} ist der Endumsatz, b eine empirische Konstante.

Die Diffusionsfunktion (5.3) besitzt keine physikalische Bedeutung. Sie besteht aus einer Exponentialfunktion, die sich bewährt hat, auftretende Diffusionsprozesse während der Härtung von Epoxidharz-Systemen zu beschreiben. Die Anpassung von Gleichung (5.4) an die Meßwerte des Epoxidharz-Systems für unterschiedliche Härtungstemperaturen und Beschleunigeranteile ist in den Abb. 5.13 und 5.14 dargestellt. Man erkennt deutlich, daß Gleichung (5.4) die Kurvenverläufe des Epoxidharz-Systems für verschiedene Härtungstemperaturen und verschiedene Beschleunigeranteile sehr gut wiedergibt. Die Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung zweiter Ordnung (0% bis 8% Umsatz) wurde bei der Meßkurvenanpassung durch Gleichung (5.4) nicht berücksichtigt. Die resultierenden Anpassungsparameter k_1 , k_2 , p_{end} und b für die verschiedenen Härtungstemperaturen und Beschleunigeranteile sind in Tab. 5.2 aufgeführt. Die Konstante b ist nahezu unabhängig von den Härtungsparametern Temperatur und Beschleunigeranteil.

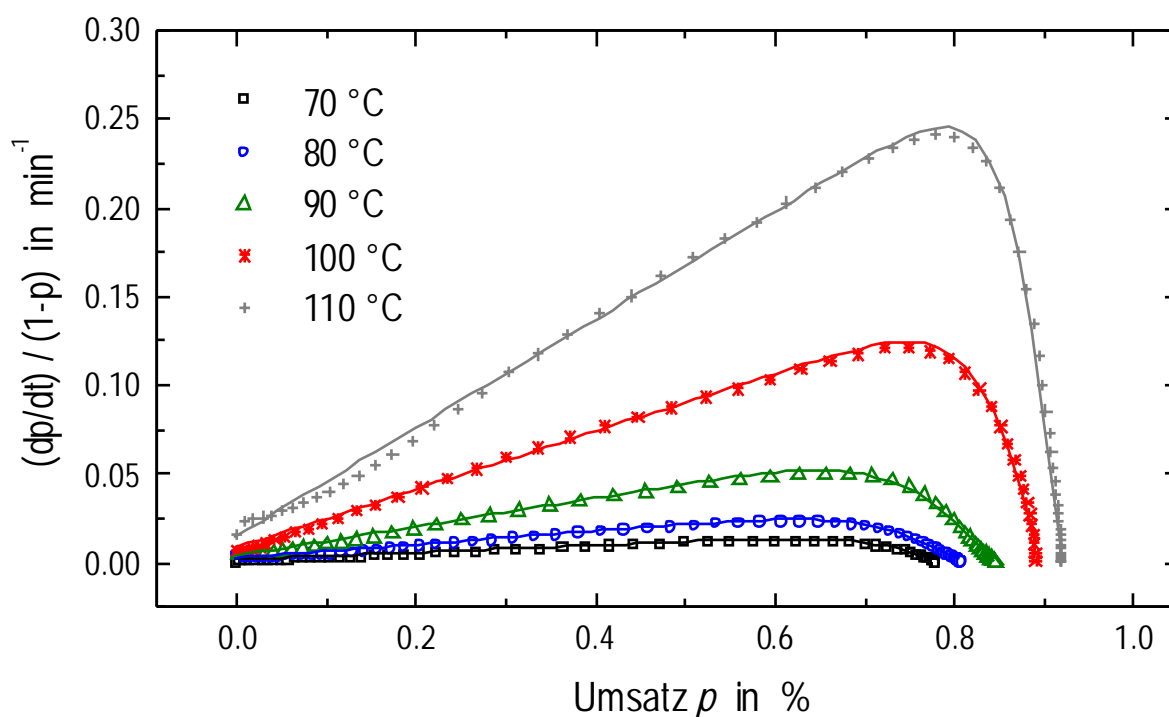


Abb. 5.13: Anpassung von Gleichung (5.4) ($m = 1$, $n = 1$) an die Meßdaten des Epoxidharz-Systems DGEBA/HHPA/2,4-EMI im Verhältnis 120 g : 100 g : 2,4 g für verschiedene Härtungstemperaturen (durchgezogene Linie: Anpassung nach Gleichung (5.4); Symbole: Meßwerte).

Ihre Werte liegen bei 0,03 bis 0,06. Sie sind vergleichbar mit Werten anderer Epoxidharz-Systeme [119]. Die angepaßten Endumsätze entsprechen den experimentellen Endumsätzen. Die Werte der angepaßten Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 liegen im Bereich von 0,001 bis 0,06 min^{-1} bzw. 0,01 bis 0,9 min^{-1} . Sie sind charakteristisch für sauer gehärtete Epoxidharz-Systeme [5].

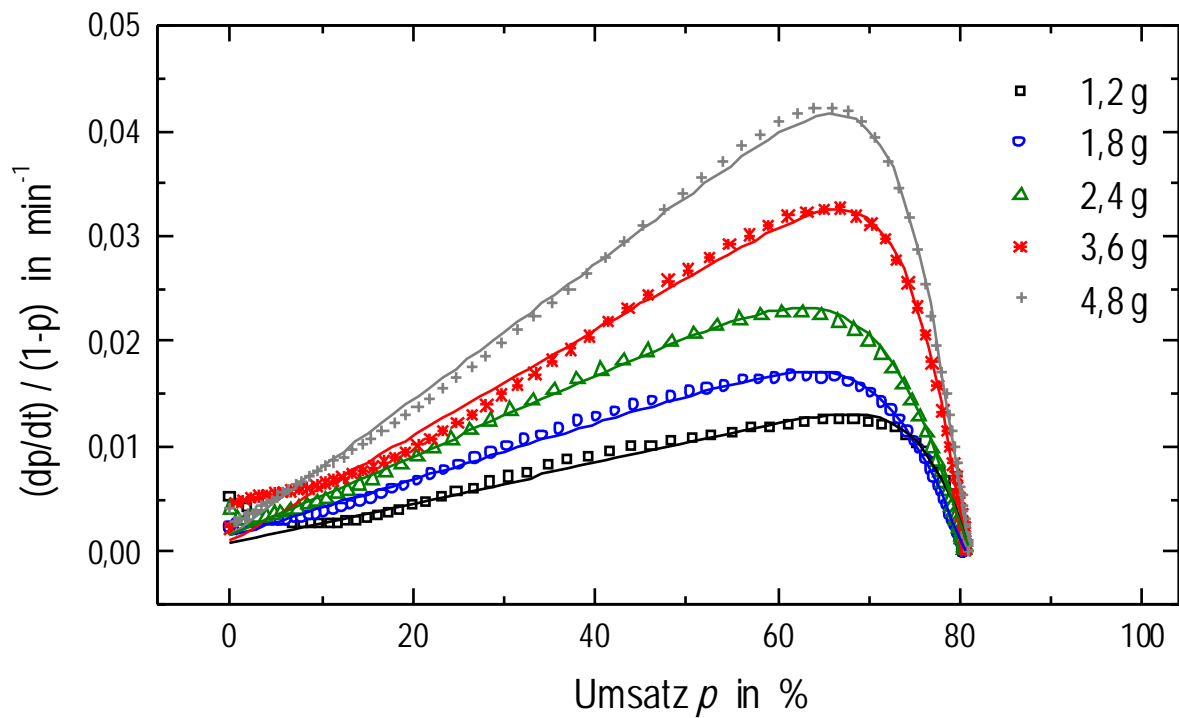


Abb. 5.14: Anpassung der Gleichung (5.4) ($m = 1$, $n = 1$) an die Meßdaten des Epoxidharz-Systems DGEBA/HHPA/2,4-EMI im Verhältnis 120 g : 100 g : x g für verschiedene Beschleunigeranteile bei einer Härtungstemperatur von $T = 80\text{ °C}$ (durchgezogene Linie: Anpassung nach Gleichung (5.4); Symbole: Meßwerte).

5.3 Härtungstemperatur und Beschleunigeranteil als Reaktionsparameter

Tab. 5.2: Parameterwerte k_1 , k_2 , p_{end} und b aus den Anpassungen der Gleichung (5.4) ($m = 1$, $n = 1$) an die Meßdaten des Epoxidharz-Systems DGEBA/HHPA/2,4-EMI im Verhältnis: 120 g : 100 g : x g für verschiedene Härtungstemperaturen und Beschleunigeranteile.

Temperatur T °C	Beschleuniger- anteil x g	k_1 min ⁻¹	k_2 min ⁻¹	p_{end} %	b
70	2,4	6,4E-4	0,0200	78	0,048
80	2,4	0,0015	0,0379	81	0,058
90	2,4	0,0027	0,0809	84	0,062
100	2,4	0,0071	0,1631	90	0,039
110	2,4	0,0134	0,3042	92	0,033
120	2,4	0,0564	0,5660	97	0,031
130	2,4	0,0677	0,9075	97	0,039
80	0,9	0,0013	0,0111	81	0,037
80	1,2	7,8E-4	0,0191	81	0,036
80	1,8	0,0015	0,0267	81	0,053
80	2,4	0,0015	0,0379	81	0,058
80	3,6	0,0010	0,0500	81	0,039
80	4,8	0,0015	0,0645	81	0,043

5.3.3 Aktivierungsenergien und Häufigkeitsfaktoren

Die Auftragung von $\ln k_1$ bzw. $\ln k_2$ gegen die reziproke absolute Temperatur $1/T$ zeigt eine lineare Abhängigkeit, aus deren Steigung sich die Aktivierungsenergien $E_1 = 86,7$ kJ/mol und $E_2 = 74,1$ kJ/mol der autokatalysierten und durch den Beschleuniger katalysierten Reaktion ergeben (siehe Abb. 5.15). Die präexponentiellen Häufigkeitsfaktoren der autokatalysierten und der durch den Beschleuniger katalysierten Reaktion betragen $A_1 = 1,9 \cdot 10^{10} \text{ min}^{-1}$ und

$A_2 = 3,7 \cdot 10^9 \text{ min}^{-1}$. Ein Vergleich der beiden Reaktionen zeigt, daß die durch den Beschleuniger katalysierte Reaktion unter gleichen Bedingungen (Temperatur, Äquivalentmolenbruch) eine höhere Geschwindigkeitskonstante und eine geringere Aktivierungsenergie als die autokatalysierte Reaktion besitzt.

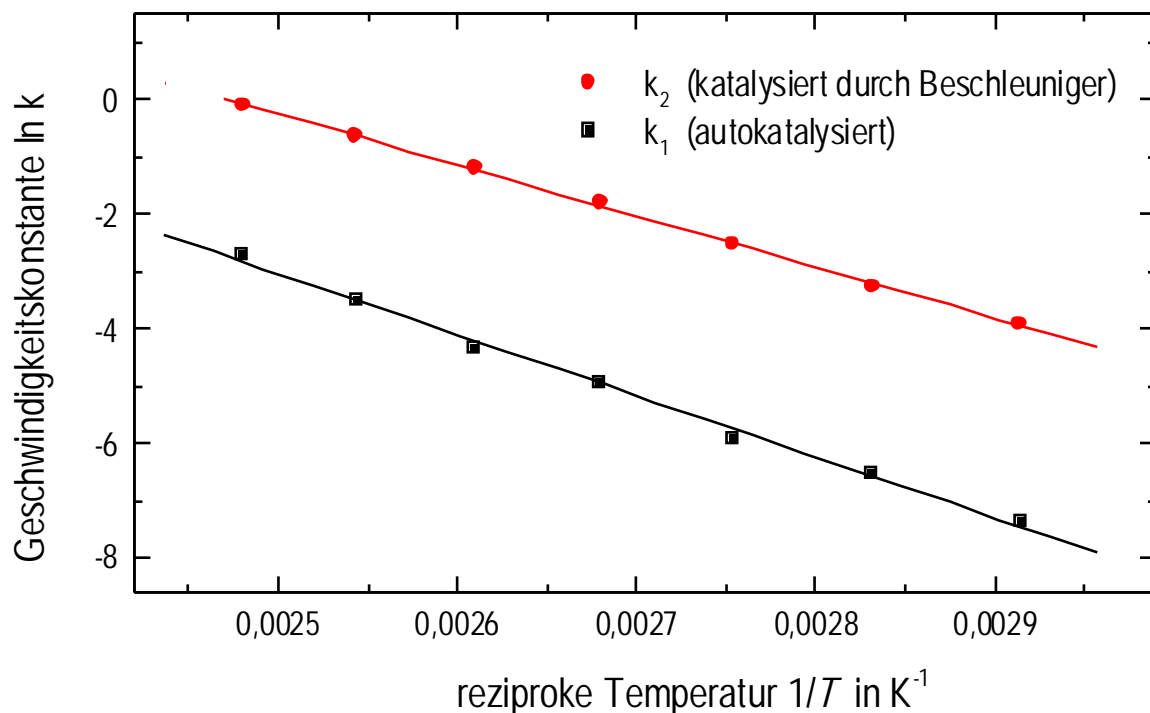


Abb. 5.15: Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 der autokatalysierten und der durch den Beschleuniger katalysierten Reaktion des Epoxidharz-Systems DGEBA/HHPA/2,4-EMI im Verhältnis 120 g : 100 g : 2,4 g von der reziproken Temperatur.

In Abb. 5.16 sind die Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 der autokatalysierten und durch den Beschleuniger katalysierten Reaktion des Epoxidharz-Systems in Abhängigkeit vom Beschleunigeranteil aufgetragen. Erwartungsgemäß zeigt die durch den Beschleuniger katalysierte Reaktionsgeschwindigkeitskonstante eine lineare Abhängigkeit vom Beschleunigeranteil:

$$k_2 = k'_2 \cdot [x] \quad \text{mit } k'_2 = 0,01324 \text{ g}^{-1} \text{ min}^{-1} \quad (5.5)$$

5.3 Härtungstemperatur und Beschleunigeranteil als Reaktionsparameter

Die Geschwindigkeitskonstante der autokatalysierten Reaktion ist unabhängig vom Beschleunigeranteil. Dies bestätigt die Annahme einer autokatalysierten Reaktion für dieses System.

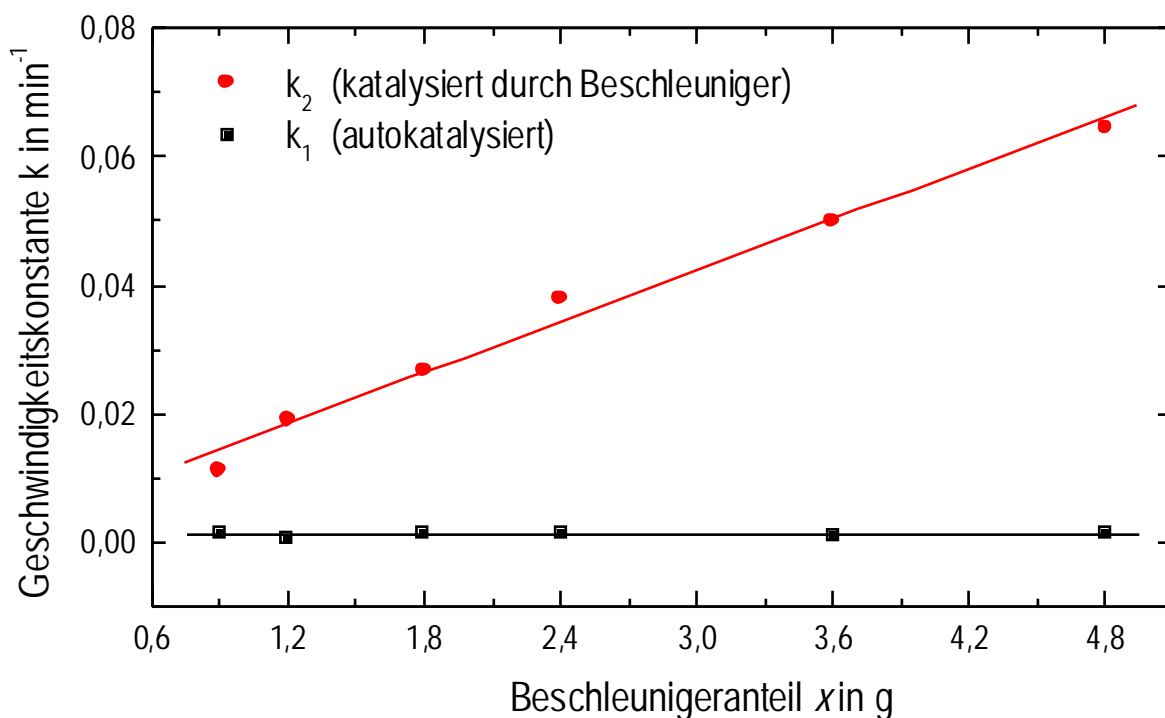


Abb. 5.16: Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten der autokatalysierten und der durch den Beschleuniger katalysierten Reaktion des Epoxidharz-Systems DGEBA/HHPA/2,4-EMI im Verhältnis 120 g : 100 g : x g vom Beschleunigeranteil (Härtungstemperatur $T = 80\text{ °C}$).

Luston *et al.* haben beobachtet [27], daß die experimentell bestimmte Geschwindigkeitskonstante k_{exp} eines sauer härtenden Epoxidharz-Systems in Gegenwart eines Beschleunigers von der Anfangskonzentration des Härters $[A]_0$, des Harzes $[B]_0$ und des Beschleunigers $[C]_0$ abhängt:

$$k_{\text{exp}} = k_p [A]_0 \cdot [B]_0 \cdot [C]_0 \quad (5.6)$$

Diese Aussage wurde für Reaktionen abgeleitet, die in stark verdünnten Lösungen ablaufen. Obwohl das Ergebnis von Luston und Manasek nicht mit einer Polymerisation in Masse zu vergleichen ist, ergeben sich für das hier untersuchte System ähnliche Zusammenhänge. So hängt die Geschwindigkeitskonstante der durch den Beschleuniger katalysierten Reaktion linear von der Beschleunigerkonzentration (5.5) ab. Die bei der Umrechnung von Massenanteil in Konzentration auftretenden, sehr kleinen Konzentrationsänderungen der Harz- und Härterkomponente wurden hierbei nicht berücksichtigt. Eine Bestimmung der Konzentrationsabhängigkeit der Harz- und Härterkomponente von der Geschwindigkeitskonstante der durch den Beschleuniger katalysierten Reaktion ist nicht möglich. Da sich die Konzentrationen beider Komponenten ändern, sobald der Massenanteil einer Komponente verändert wird, kann nur abgeschätzt werden, welche Komponente größeren Einfluß auf die Geschwindigkeitskonstante hat. Da die Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmendem Anteil an Harzkomponente größer wird (siehe Abschnitt 5.8), sollte der Einfluß der Harzkomponente größer sein als der der Härterkomponente (siehe *Abb. 5.48* und *5.49*).

Die Kenntnis der in diesem Abschnitt bestimmten empirischen Geschwindigkeitsgleichung und der darin enthaltenen Geschwindigkeitskonstanten sowie deren Abhängigkeit vom Beschleunigeranteil und von der Temperatur ist eine notwendige Voraussetzung, um den Verlauf isothermer und nichtisothermer Härtungsprozesse vorherbestimmen zu können. Besonders in Abschnitt 5.5, in dem ein Modell zur Beschreibung der Reaktionsschwindigkeit eingeführt wird, ist ein analytischer Ausdruck zur Darstellung des Reaktionsverlaufes von großem Nutzen.

5.3.4 Aktivierungsenergie als Funktion der Reaktionszeit

Im folgenden Abschnitt wird die zeitliche Änderung der Aktivierungsenergie des Epoxidharz-Systems mit einem Beschleunigeranteil von 2,4 g bei 80 °C während der Härtung untersucht. Die Untersuchung hat das Ziel, den zugrundeliegenden Reaktionsmechanismus der empirisch aufgestellten Geschwindigkeitsgleichung (5.4) aus Abschnitt 5.3.2 zu prüfen. Dazu sind nichtisotherme kalorimetrische Experimente notwendig.

In *Abb. 5.17* sind die Verläufe der Wärmeströme des Epoxidharz-Systems, das zuvor bei 80 °C unterschiedlich lange isotherm gehärtet wurde, in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Um die einzelnen Kurven optisch besser auseinanderhalten zu können, wurden sie auf der Ordinate verschoben. Man erkennt, daß die Wärmeflüsse um so stärker abnehmen, je

5.3 Härtungstemperatur und Beschleunigeranteil als Reaktionsparameter

länger die Proben vorgehärtet wurden. Die eingezeichneten Glasübergangstemperaturen steigen mit zunehmend längerer Vorhärtungszeit ebenfalls an.

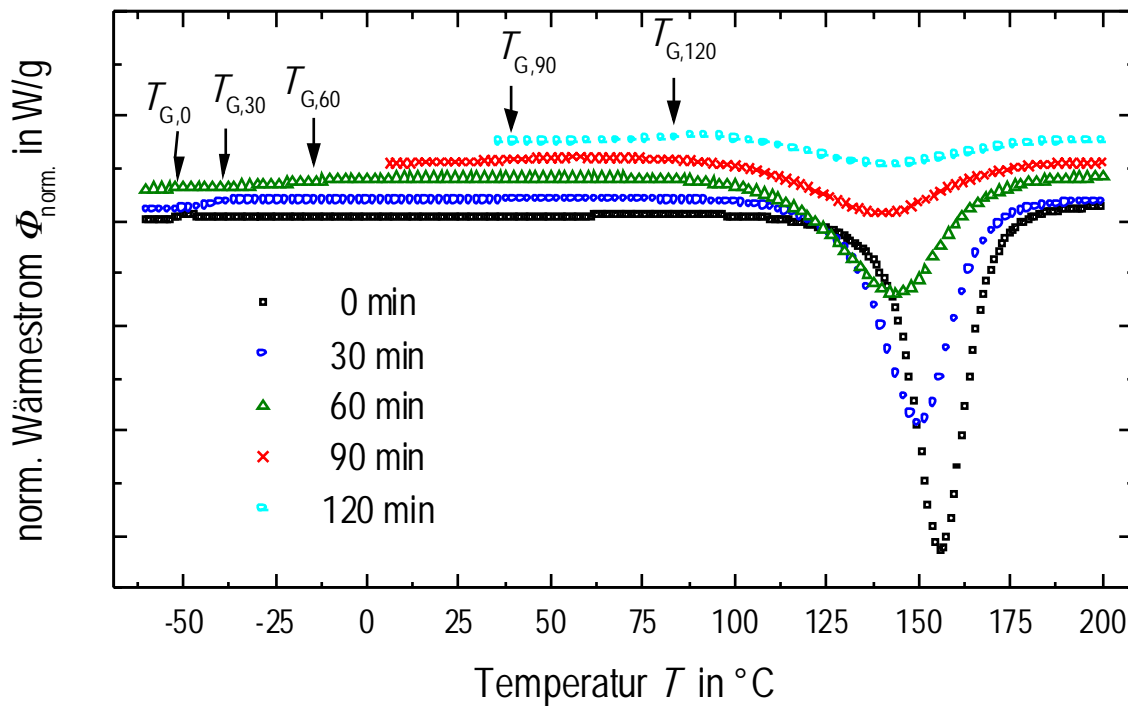


Abb. 5.17: Normierte Wärmestromkurven des ungehärteten und des partiell gehärteten Epoxidharz-Systems DGEBA/HHPA/2,4-EMI in Verhältnis 120 g : 100 g : 2,4 g als Funktion der Härtungstemperatur. Die Proben wurden zuvor isotherm bei 80 °C gehärtet und anschließend mit einer Kühlrate von 60 K/min auf –60 °C gekühlt. Die normierten Wärmestromkurven wurden mit einer Heizrate von 20 K/min aufgenommen.

Der zeitliche Verlauf der Aktivierungsenergie wird bestimmt, indem die Temperatur T_m , bei der der Wärmefluss maximal wird, zu jeder Zeit mit mindestens drei unterschiedlichen Heizraten gemessen wird. In Abb. 5.18 ist die Abhängigkeit dieser Temperatur T_m von der Heizrate für das ungehärtete Epoxidharz-System dargestellt. Man erkennt, daß mit zunehmender Heizrate die Temperatur des maximalen Wärmeflusses zu höheren Temperaturen

verschoben wird. Die Reaktionsenthalpie dieser Messungen wird jedoch nicht von der Heizrate beeinflusst, ihr Mittelwert beträgt 380 kJ/g.

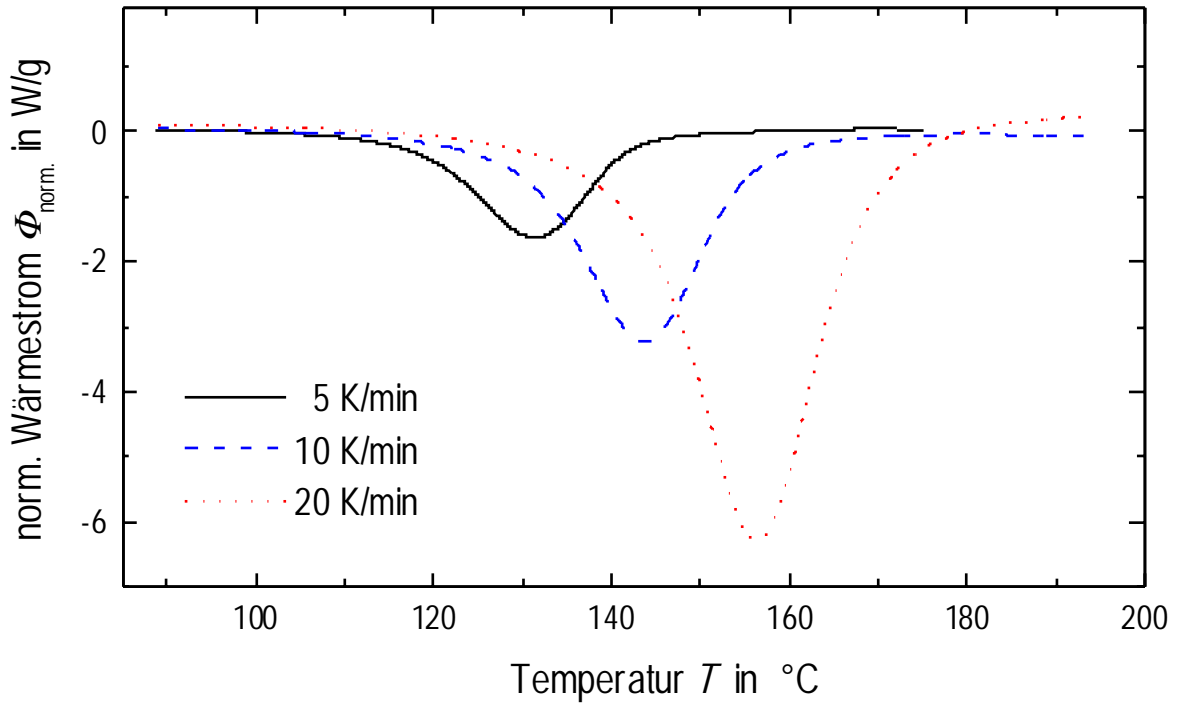


Abb. 5.18: Normierte Wärmestromkurven des ungehärteten Epoxidharz-Systems DGEBA/HHPA/2,4-EMI im Verhältnis 120 g : 100 g : 2,4 g als Funktion der Härtungstemperatur für verschiedene Heizraten.

Die Aktivierungsenergie wurde nach der Methode von Kissinger bestimmt [120]. Sie beschreibt den Zusammenhang zwischen der Abhängigkeit der Temperatur T_m von der Heizrate β und der Aktivierungsenergie E_A eines Prozesses.

$$\frac{d\left(\frac{\ln \beta}{T_m^2}\right)}{d\left(\frac{1}{T_m}\right)} = -\frac{E_A}{R} \quad (5.7)$$

5.3 Härtungstemperatur und Beschleunigeranteil als Reaktionsparameter

In Abb. 5.19 ist der Verlauf der Aktivierungsenergie als Funktion des Umsatzes für das Epoxidharz-System mit einem Beschleunigeranteil von 2,4 g und einer Härtungstemperatur von 80 °C dargestellt. Dazu wurde jede Probe eine bestimmte Zeit isotherm gehärtet und direkt im Anschluß mit einer Kühlrate von 60 K/min auf –60 °C abgekühlt. Die sich anschließenden Heizraten zur Bestimmung der Aktivierungsenergie betrugen 5, 10 und 20 K/min. Man erkennt, daß bis zu einem Umsatz von 40% die Aktivierungsenergie abnimmt.

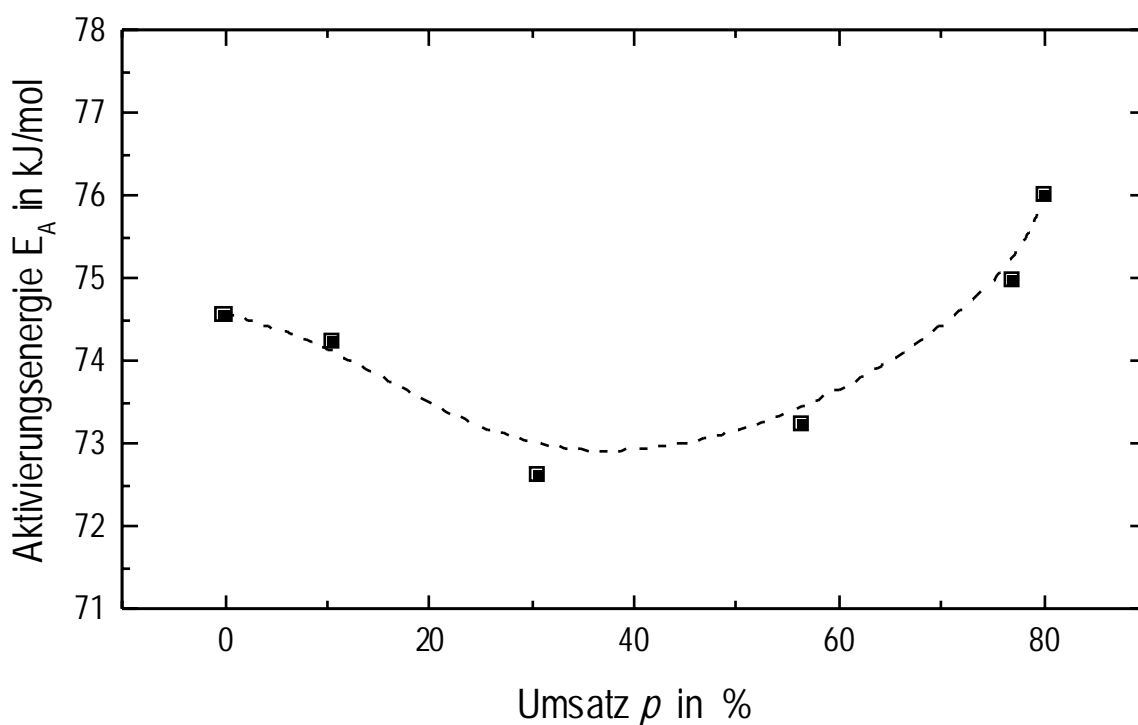


Abb. 5.19: Abhängigkeit der Aktivierungsenergie des Epoxidharz-Systems DGEBA/HHPA/ 2,4-EMI im Verhältnis 120 g : 100 g : 2,4 g vom Umsatz (Härtungstemperatur $T = 80$ °C; Die eingezeichnete Linie stellt eine Hilfslinie dar).

Diese Abnahme ist auf die autokatalytische Reaktion zurückzuführen. Anschließend durchläuft die Aktivierungsenergie ein Minimum und steigt nun infolge der abnehmenden Molekülbeweglichkeiten der Reaktanden kurz vor der makroskopischen Gelierung ($p_{\text{gel}} = 59$ %, siehe dazu Abschnitt 5.3.8) wieder an. Aus dem Verlauf der Aktivierungsenergie kann entsprechend Gleichung (5.4) gefolgert werden, daß die Reaktion des Epoxidharz-

Systems zunächst reaktionskontrolliert abläuft, dann aber bereits vor der makroskopischen Gelierung in eine diffusionskontrollierte Reaktion übergeht. Die Annahme, daß die Reaktion des Epoxidharz-Systems autokatalytisch verläuft, wird durch den Gang der Aktivierungsenergie bestätigt.

5.3.5 Zeitlicher Verlauf der Glasübergangstemperatur

Wie schon in *Abb. 5.17* gezeigt wurde, nimmt die Glasübergangstemperatur des Epoxidharz-Systems mit zunehmender Härtingszeit zu. Aus den Verläufen der Glasübergangstemperatur bei verschiedenen Härtingsbedingungen soll ein grundsätzlicher Zusammenhang abgeleitet werden, mit dem der Endumsatz als Funktion der Härtingstemperatur beschrieben werden kann. Dieser Zusammenhang ist später von Bedeutung, wenn die Reaktionsschwindung als Funktion des Temperaturprofils der Härting berechnet wird (siehe Abschnitt 5.5).

Die zeitlichen Verläufe der Glasübergangstemperaturen des Epoxidharz-Systems sind in den *Abb. 5.20* und *5.21* für verschiedene Härtingstemperaturen und Beschleunigeranteile dargestellt. Sie wurden mit einer Heizrate von 20 K/min bestimmt. Die Glasübergangszeiten sind in den *Abb. 5.20* und *5.21* als Pfeile eingezeichnet. Sie sind durch den Kreuzungspunkt von Härtingstemperatur und Glasübergangstemperatur des Epoxidharz-Systems definiert. Der Kreuzungspunkt stellt den Zeitpunkt dar, ab dem das System bei der gegebenen Härtingstemperatur zu verglasen beginnt. Um die Verläufe der Glasübergangstemperaturen während der Härting besser zu erkennen, sind in den Abbildungen zusätzlich zu den Meßpunkten interpolierte Kurven eingezeichnet.

Eine Betrachtung der Verläufe der Glasübergangstemperaturen des Epoxidharz-Systems für unterschiedliche Härtingstemperaturen und Beschleunigeranteile zeigt, daß sämtliche Verläufe sigmoidal sind. Des weiteren ist zu erkennen, daß mit Zunahme der Härtingstemperatur und des Beschleunigeranteils die Geschwindigkeit, mit der die Glasübergangstemperatur ansteigt, ebenfalls zunimmt. Während sich die Endwerte der Glasübergangstemperaturen mit zunehmender Härtingstemperatur erhöhen, sind sie vom Beschleunigeranteil weitestgehend unabhängig. Beim Vergleich von den Endwerten der Glasübergangstemperaturen der partiell gehärteten Systeme mit den dazugehörigen Härtingstemperaturen fällt auf, daß sämtliche Endwerte etwa 15 °C oberhalb der jeweiligen Härtingstemperatur liegen. Dies kann wie folgt erklärt werden: Nachdem die Glasübergangstemperatur des Epoxidharz-Systems die Härtingstemperatur erreicht, beginnt das System zu verglasen. Dieser Zeitpunkt entspricht der Glasübergangs-

5.3 Härtungstemperatur und Beschleunigeranteil als Reaktionsparameter

zeit t_{glas} des Systems. Nach der Verglasung läuft die Reaktion vollständig diffusionskontrolliert ab. Dabei ist zu berücksichtigen, daß für die Diffusion in der glasigen Phase Platzwechselvorgänge maßgebend sind. Sie erfordern eine Aktivierungsenergie, so daß die Temperaturabhängigkeit der Diffusion durch eine der Arrheniusschen Gleichung entsprechende Beziehung beschrieben wird. Da mit jeder neuen Bindung der Diffusionskoeffizient und damit die Aktivierungsenergie der Reaktion des Epoxidharz-

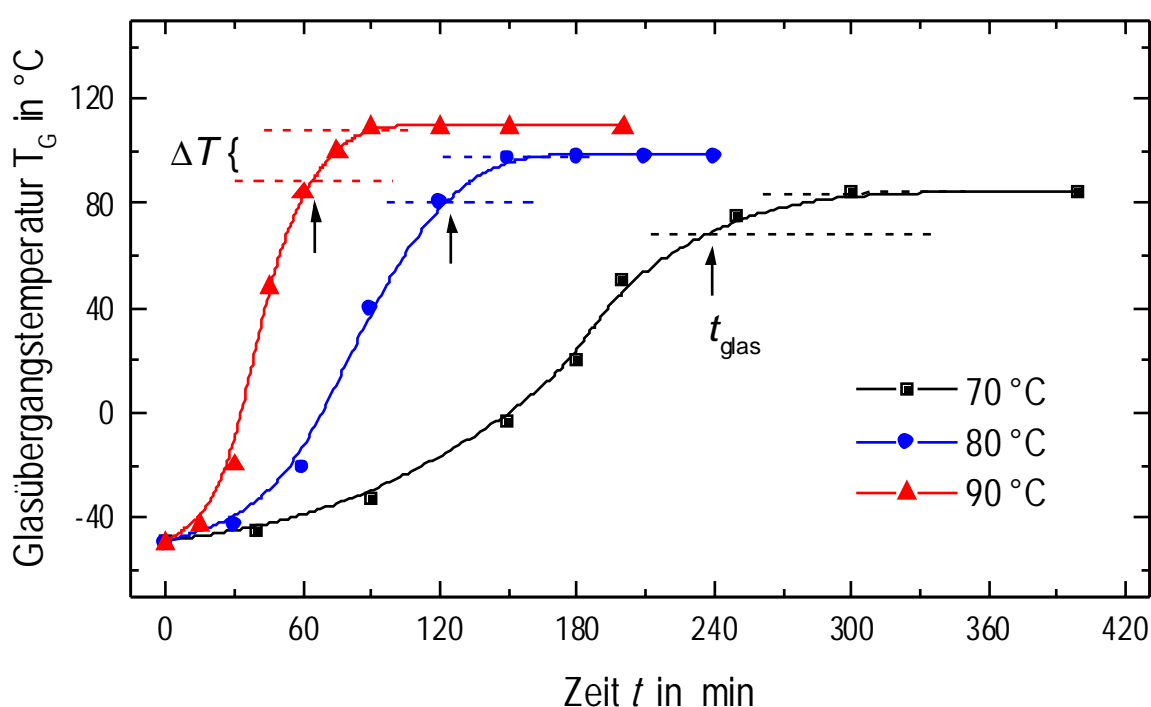


Abb. 5.20: Zeitlicher Verlauf der Glasübergangstemperaturen des Epoxidharz-Systems DGEBA/HHPA/2,4-EMI im Verhältnis 120 g : 100 g : 2,4 g für verschiedene Härtungstemperaturen (Die eingezeichneten Linien stellen Hilfslinien dar).

Systems ansteigt, führt dies unweigerlich zum Stillstand der Reaktion. Ist der Anstieg der Aktivierungsenergie für die Bildung einer neuen Bindung wie beim Epoxidharz-System sehr groß, dann liegen die Endwerte der Glasübergangstemperaturen für geringfügig unterschiedliche Härtungstemperaturen jeweils um den gleichen Betrag oberhalb der Härtungstemperatur.

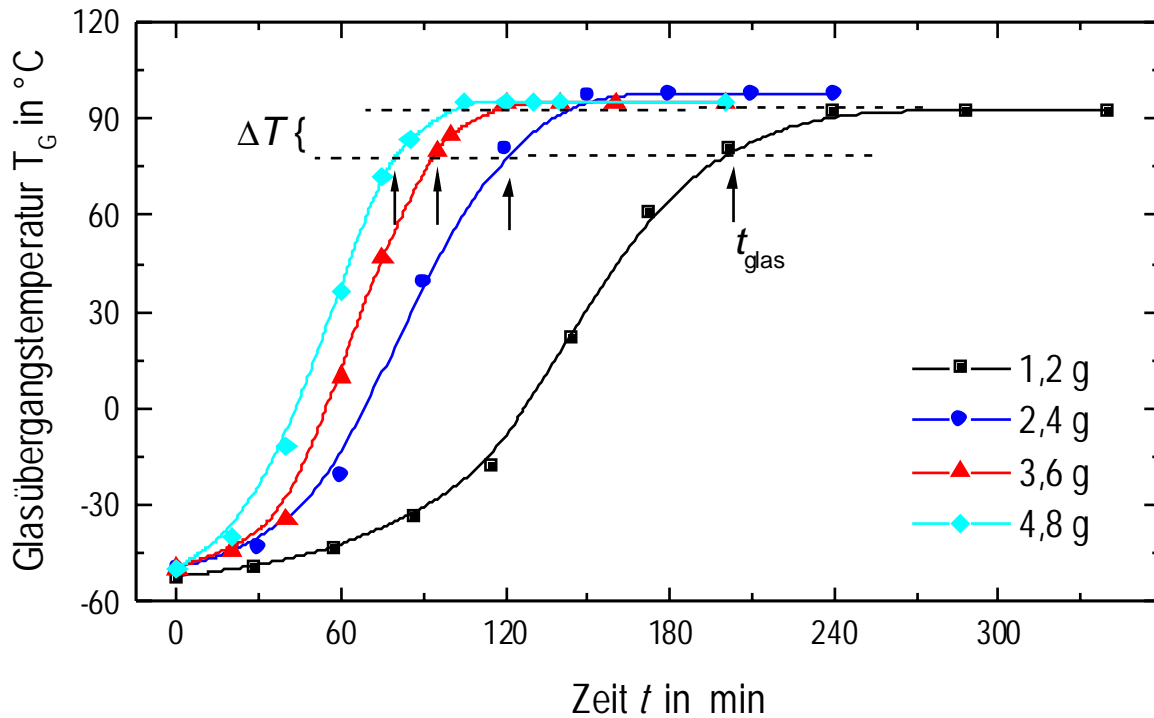


Abb. 5.21: Zeitlicher Verlauf der Glasübergangstemperaturen des Epoxidharz-Systems DGEBA/HHPA/2,4-EMI im Verhältnis 120 g : 100 g : x g für verschiedene Beschleunigeranteile (Härtungstemperatur $T = 80\text{ °C}$; die eingezeichneten Linien stellen Hilfslinien dar).

5.3.6 Di-Benidetto-Gleichung

In Abb. 5.22 ist der Verlauf der Glasübergangstemperaturen des Epoxidharz-Systems als Funktion des Umsatzes für verschiedene Härtungstemperaturen und Beschleunigeranteile dargestellt. Der Verlauf der Glasübergangstemperaturen sämtlicher Proben ist identisch. Die Abhängigkeit der Glasübergangstemperaturen des Epoxidharz-Systems vom Umsatz $T_G(p)$ wird durch die Di-Benidetto-Gleichung beschrieben [121]:

$$\frac{T_G(p) - T_{G,0}}{T_{G,1} - T_{G,0}} = \frac{\lambda \cdot p}{1 - (1 - \lambda) \cdot p} \quad (5.8)$$

mit $T_{G,0} = T_G(p = 0)$ und $T_{G,1} = T_G(p = 1)$. λ ist ein materialabhängiger Parameter. Die Größe seines Wertes ist ein Maß für die Differenz zwischen der Glasübergangstemperatur des

5.3 Härtungstemperatur und Beschleunigeranteil als Reaktionsparameter

Systems vor und nach der Härtung. Die Glasübergangstemperatur des ungehärteten Epoxidharz-Systems liegt bei $T_{G,0} = -50\text{ °C}$ und die des vollständig gehärteten Systems bei $T_{G,1} = 145\text{ °C}$. Diese Glasübergangstemperaturen wurden mit einer Heizrate von 20 K/min bestimmt. Man erkennt, daß die durchgezogene Kurve nach der Di-Benidetto-Gleichung (5.8) den Verlauf der Glasübergangstemperaturen des Epoxidharz-Systems als Funktion des Umsatzes sehr gut wiedergibt. Der so bestimmte Parameter λ beträgt 0,52. Dieser Wert ist für Epoxidharz-Systeme charakteristisch [119,122].

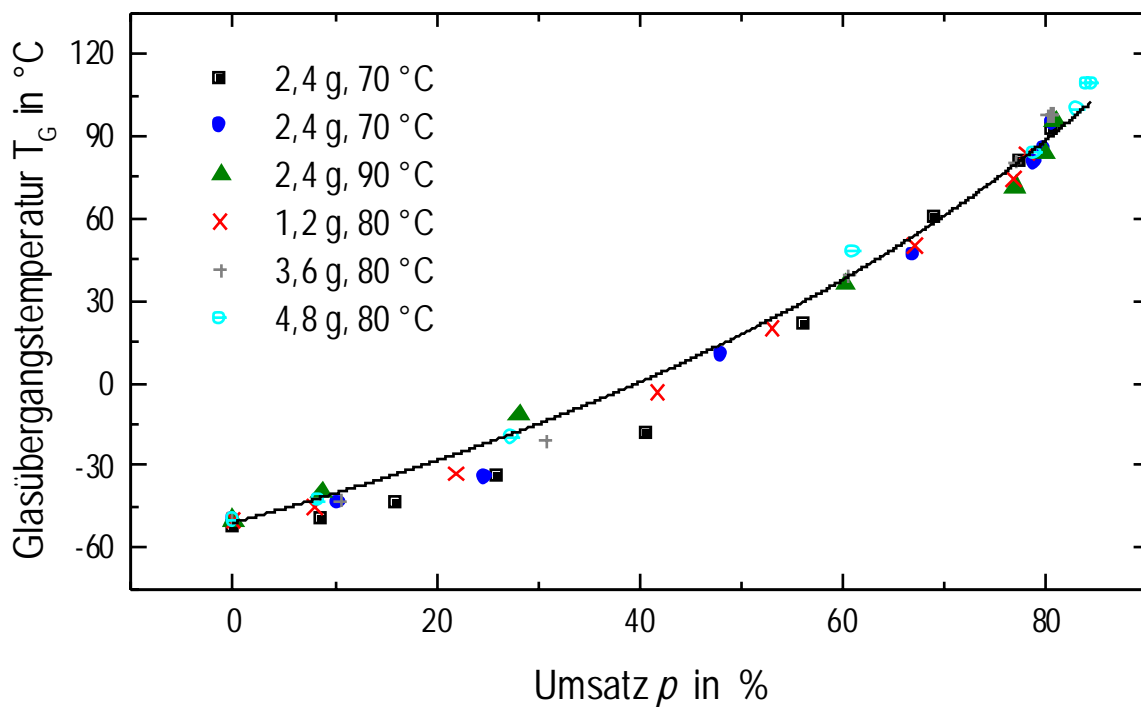


Abb. 5.22: Anpassung der Di-Benidetto-Gleichung (5.8) an den Verlauf der Glasübergangstemperaturen in Abhängigkeit vom Umsatz des Epoxidharz-Systems DGEBA/HHPA/2,4-EMI in Verhältnis 120 g : 100 g : x g für verschiedene Härtungstemperaturen und Beschleunigeranteile.

Die Verknüpfung der Di-Benidetto-Gleichung mit dem zuvor beobachteten Ergebnis, daß die Glasübergangstemperaturen des partiell gehärteten Epoxidharz-Systems jeweils etwa 15 °C über der Härtungstemperatur liegen, gestattet eine Voraussage des Endumsatzes als Funktion der Härtungstemperatur. Dazu muß der Zusammenhang zwischen der Glasübergangs-

temperatur T_G des partiell gehärteten Epoxidharz-Systems mit dem Endumsatz p_{end} und der Härtungstemperatur T bekannt sein.

$$T_G(p_{\text{end}}) = T + 15\text{K} \quad \text{gilt für } T_G(p_{\text{end}}) < T_{G,1} \quad (5.9)$$

Für höhere Härtungstemperaturen wird der maximal mögliche Wert für die Glasübergangstemperatur erreicht. Dann gilt

$$T_G(p_{\text{end}}) = T_{G,1} \quad (5.10)$$

Einsetzen von (5.9) und (5.10) in die Di-Benidetto-Gleichung (5.8) und Auflösen nach p_{end} gibt

$$p_{\text{end}} = \frac{C(T)}{\lambda + C(T) - C(T) \cdot \lambda} \quad \text{für } 0 \leq p_{\text{end}} \leq 1 \quad (5.11)$$

Dabei ist $C(T)$ eine Funktion der Härtungstemperatur.

$$C(T) = \frac{T_G(p_{\text{end}}) - T_{G,0}}{T_{G,1} - T_{G,0}} \quad (5.12)$$

In Abb. 5.23 sind die Verläufe des Endumsatzes als Funktion der Härtungstemperatur des Epoxidharz-Systems für zwei Beschleunigeranteile ($x = 1,2 \text{ g}$ und $x = 2,4 \text{ g}$) dargestellt. Mit zunehmender Härtungstemperatur nimmt auch der Endumsatz zu, bis bei etwa 130°C ein Umsatz von 100% erreicht wird. Es ist zu erkennen, daß die modifizierte Di-Benidetto-Gleichung (5.11) die Kurvenverläufe gut wiedergibt. Dies ist von großer Bedeutung. Mit Hilfe dieses analytischen Ausdruckes und der in Abschnitt 5.3.2 bestimmten Geschwindigkeitsgleichung und den dazugehörigen Aktivierungsenergien und Häufigkeitsfaktoren (Abschnitt 5.3.3) ist es jetzt möglich, das Reaktionsverhalten des Epoxidharz-Systems zu modellieren. Allerdings muß angenommen werden, daß dieses Modell bei tiefen Temperaturen seine Gültigkeit verliert.

5.3 Härtungstemperatur und Beschleunigeranteil als Reaktionsparameter

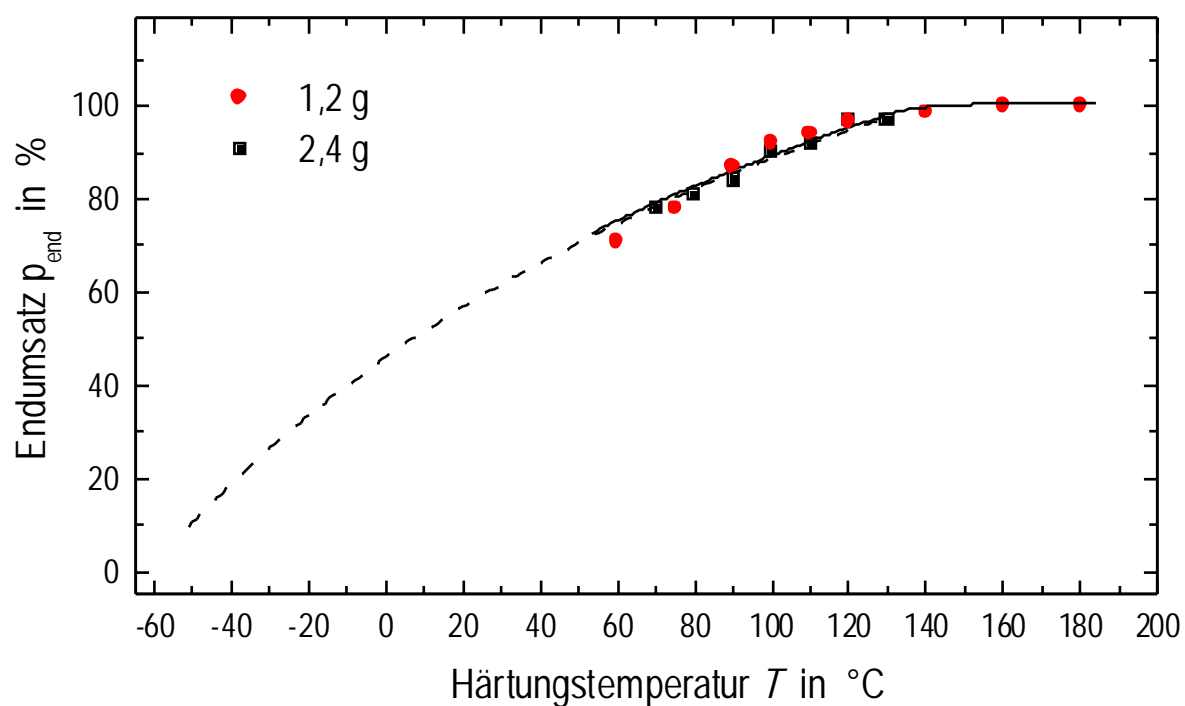


Abb. 5.23: Anpassung der modifizierten Di-Benedetto-Gleichung (5.11) an den Verlauf des Endumsatzes des Epoxidharz-Systems DGEBA/HHPA/2,4-EMI im Verhältnis 120 g : 100 g : x g für verschiedene Beschleunigeranteile in Abhängigkeit von der Härtungstemperatur.

Die Kenngrößen Glasübergangszeit und Glasübergangsumsatz eines Epoxidharzes sind ebenfalls wichtig, da mit ihnen der Zeitpunkt bestimmt wird, ab dem die Reaktion vollständig diffusionskontrolliert verläuft. Für das Epoxidharz-System sind die Glasübergangszeiten und Glasübergangsumsätze für verschiedene Härtungstemperaturen und Beschleunigeranteile in Tab. 5.3 aufgelistet.

Tab. 5.3: Glasübergangszeiten und Glasübergangsumsätze des Epoxidharz-Systems DGEBA/HHPA/2,4-EMI im Verhältnis 120 g : 100 g : x g für verschiedene Härtungstemperaturen und Beschleunigeranteile.

Beschleunigeranteil x	Temperatur T	Glasübergangszeit t_{glas}	Glasübergangsumsatz p_{glas}
g	°C	min	%
1,2	80	210	79
2,4	80	120	78
3,6	80	96	79
4,8	80	82	79
2,4	70	243	76
2,4	80	120	78
2,4	90	66	81

5.3.7 Nachhärtung

Im technischen Einsatz werden von gehärteten Epoxidharz-Systemen häufig möglichst hohe Glasübergangstemperaturen gefordert. Im folgenden wird untersucht, wie sich der Härtungsprozeß auf die Endwerte der Glasübergangstemperaturen des Epoxidharz-Systems auswirkt. Dazu wurde das Epoxidharz-System mit verschiedenen Beschleunigeranteilen bei unterschiedlichen Härtungstemperaturen isotherm umgesetzt, bis der Endumsatz für die jeweilige Härtungstemperatur erreicht wurde. Anschließend wurden die Proben mit einer Kühlrate von -60 K/min auf -60 °C gekühlt und mit einer Heizrate von 20 K/min bis zum vollständigen Umsatz gehärtet ($T = 220 \text{ °C}$). Diese Proben wurden dann nochmals mit der-

5.3 Härtungstemperatur und Beschleunigeranteil als Reaktionsparameter

selben Kühl- und Heizrate gemessen. Aus den Wärmestromkurven der ersten Heizrate wurden die Glasübergangstemperaturen der bei verschiedenen Temperaturen isotherm gehärteten Proben bestimmt. Sie sind in der oberen Hälfte von *Abb. 5.24* dargestellt. Man erkennt, daß die

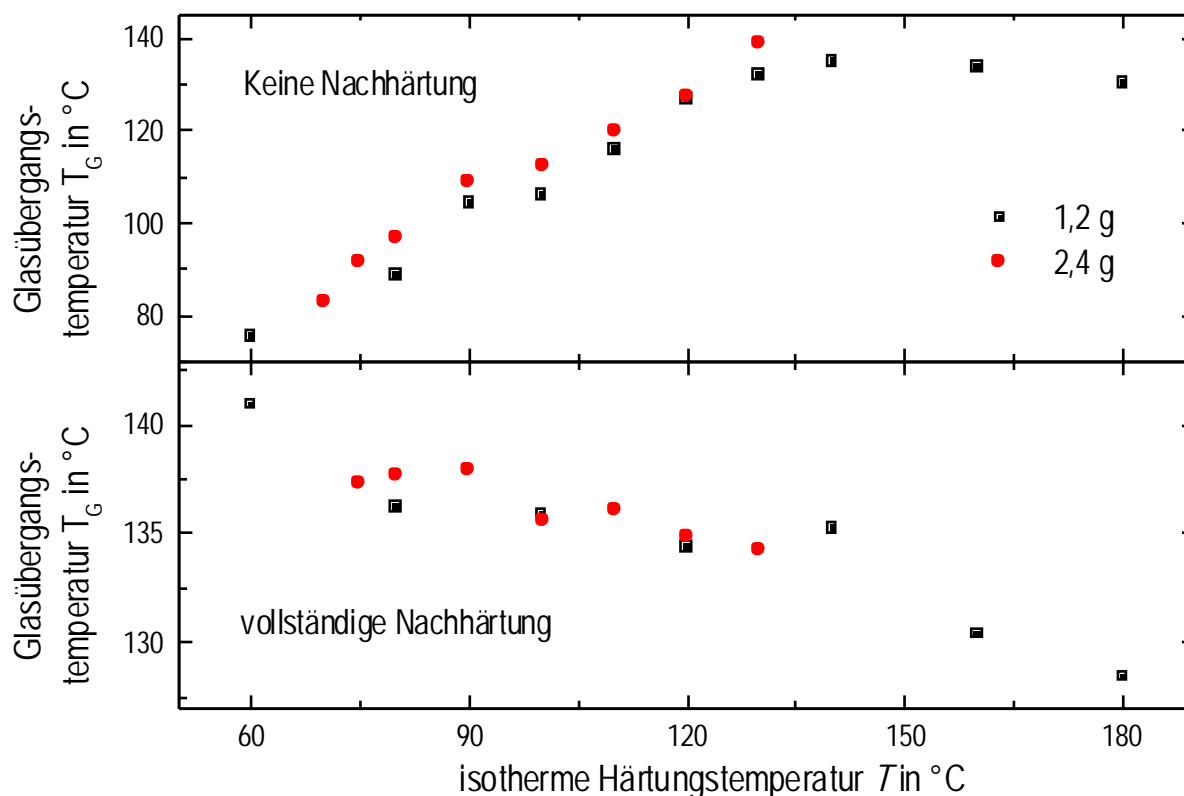


Abb. 5.24: Abhängigkeit der Endwerte der Glasübergangstemperaturen des Epoxidharz-Systems DGEBA/HHPA/2,4-EMI im Verhältnis 120 g : 100 g : x g von der isothermen Härtungstemperatur für verschiedene Beschleunigeranteile. In der oberen Hälfte sind die Endwerte der Glasübergangstemperaturen der isotherm gehärteten, in der unteren Hälfte die der anschließend vollständig gehärteten Proben dargestellt. Sie wurden mit einer Heizrate von 20 K/min aufgenommen.

Endwerte der Glasübergangstemperaturen mit zunehmender Härtungstemperatur bis zu einem maximalen Wert von 145 °C zunehmen und anschließend wieder leicht abnehmen. Aus den zweiten Heizzyklen wurden die Glasübergangstemperaturen der vollständig gehärteten Proben bestimmt. Sie sind zum Vergleich in der unteren Hälfte von *Abb. 5.24* dargestellt. Es ergibt

sich ein umgekehrter Trend. Vollständig umgesetzte Proben, welche zuvor bei niedrigen Temperaturen isotherm gehärtet wurden, besitzen höhere Endwerte in den Glasübergangstemperaturen als Proben, die zuvor bei hohen Temperaturen isotherm gehärtet wurden. Dies ist auf den unkontrollierten Reaktionsverlauf des Epoxidharz-Systems bei hohen isothermen Härtungstemperaturen zurückzuführen. Je unkontrollierter die Reaktion abläuft, desto mehr Fehlstellen entstehen in der Netzwerkstruktur, welche die Glasübergangstemperatur des Systems senken. In Abschnitt 5.3.10 wird näher auf diese Fehlstellenbildung eingegangen. Es wird vermutet, daß sich bei höheren Temperaturen Poren ausbilden. In beiden Teilbildern sieht man, daß der Verlauf der Glasübergangstemperaturen der Proben nicht durch die Variation der Beschleunigeranteile beeinflusst wird.

Der Zusammenhang zwischen der Härtungstemperatur bzw. dem Beschleunigeranteil und dem Speicher- und Verlustanteil des komplexen Schubmoduls des Epoxidharz-Systems wurde von Wenzel im Rahmen seiner Dissertation untersucht [123]. Dabei wurden keine signifikanten Abhängigkeiten von der Härtungstemperatur und dem Beschleunigeranteil festgestellt. Die aus den mechanischen Daten bestimmten Glasübergangstemperaturen besitzen etwa dieselben Werte ($T_G(\text{mech.}) \approx 142^\circ\text{C}$, Heizrate $\beta = 1\text{ K/min}$, Frequenz $f = 1\text{ Hz}$) wie die kalorimetrisch bestimmten Glasübergangstemperaturen.

5.3.8 Gelierung

In *Abb. 5.25* sind die zeitlichen Verläufe der Viskosität des Epoxidharz-Systems für verschiedene Temperaturen während der Härtung dargestellt. Zu Beginn der Reaktion ist die Viskosität weitestgehend unabhängig von der Reaktionszeit, danach steigt sie exponentiell an. Der Zeitpunkt des exponentiellen Abknickens ist von der Härtungstemperatur abhängig. Der Effekt tritt für höhere Temperaturen früher auf. Ein unlösliches dreidimensionales Netzwerk liegt dann vor, wenn die Viskosität unendlich wird. Zu diesem Zeitpunkt hat das System seinen Gelierungspunkt erreicht. Die aus *Abb. 5.25* bestimmten Gelierungszeiten und -umsätze sind in *Tab. 5.4* aufgeführt. Weiterhin wurden die Viskositäten des Epoxidharz-Systems für verschiedene Beschleunigeranteile bestimmt. Ihre zeitlichen Verläufe entsprechen den Verläufen aus *Abb. 5.25* und sind nicht dargestellt. Die daraus bestimmten Gelierungszeiten und -umsätze für verschiedene Beschleunigeranteile sind ebenfalls in *Tab. 5.4* enthalten. Man erkennt, daß die Gelierungsumsätze unabhängig von den Härtungsparametern sind, während die Gelierungszeiten mit zunehmenden Härtungstemperaturen und Beschleunigeranteilen ab-

5.3 Härtungstemperatur und Beschleunigeranteil als Reaktionsparameter

nehmen. Der experimentell bestimmte Gelierungsumsatz des Epoxidharz-Systems liegt für verschiedene Härtungstemperaturen und Beschleunigeranteile im Bereich von 57% bis 59%.

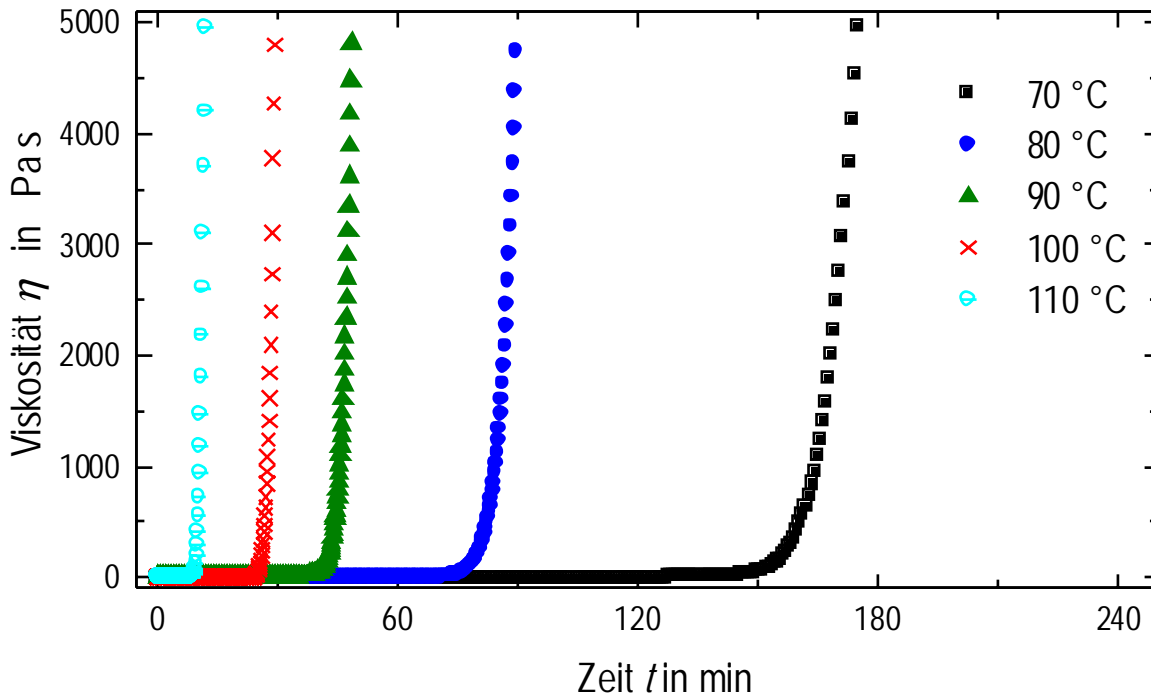


Abb. 5.25: Zeitliche Verläufe der Viskositäten des Epoxidharz-Systems DGEBA/HHPA/2,4-EMI im Verhältnis 120 g : 100 g : 2,4 g für verschiedene Härtungstemperaturen; entnommen aus [123].

Tanaka und Kakiuchi haben den Gelierungsumsatz p_{gel} statistisch aus der Annahme abgeleitet, daß alle funktionellen Gruppen des Epoxidharz-Systems die gleiche Reaktivität besitzen und keine funktionelle Gruppe mit sich selbst reagiert [124]. Unter diesen Umständen gilt:

$$p_{\text{gel}} = \sqrt{\frac{r}{(f_{\text{Epoxid}} - 1)}} \quad (5.13)$$

mit $f_{\text{Epoxid}} = 4$ als Funktionalität der Harzkomponente und $r = 1,06$ als Verhältnis der reaktiven Gruppen der Harz- zu Härterkomponente (120 g : 100 g).

Der damit bestimmte Gelierungsumsatz des Epoxidharz-Systems liegt bei 59% und stimmt mit den experimentellen Werten gut überein.

Tab. 5.4: Tabellarische Auflistung der experimentellen Gelierungszeiten und Gelierungsumsätze des Epoxidharz-Systems DGEBA/HHPA/2,4-EMI im Verhältnis 120 g : 100 g : x g für verschiedene Härtungstemperaturen und Beschleunigeranteile.

Beschleunigeranteil x g	Temperatur T °C	Gelierungszeit t_{gel} min	Gelierungsumsatz p_{gel} %
2,4	70	177	57
2,4	80	89	59
2,4	90	45	59
2,4	100	22	58
2,4	110	11	57
1,2	80	137	56
2,4	80	89	59
3,6	80	67	57
4,8	80	55	54

5.3.9 Zeitaufgelöste Reaktionsschwindung

Abb. 5.26 zeigt die zeitlichen Verläufe der Reaktionsschwindung sowie die Temperaturänderungen in den Proben des Epoxidharz-Systems in Abhängigkeit der Härtungstemperatur. Mit zunehmender Härtungstemperatur verschieben sich die zeitlichen Verläufe der Schwindung zu kürzeren Zeiten, während der Endwert der Schwindung mit der Härtungstemperatur linear zunimmt. Die zur Bestimmung der Schwindungswerte eingesetzten Harzmengen lagen bei 1 bis 2 g und führten aufgrund der hohen Reaktionsenthalpie des Systems von $\Delta H = -380 \text{ kJ/g}$ zu einer Probenerwärmung. Sie beträgt für eine

5.3 Härtungstemperatur und Beschleunigeranteil als Reaktionsparameter

Härtungstemperatur von 90 °C kurzzeitig 10 °C, für 100 °C hingegen schon 100 °C (siehe Abschnitt 5.6). Deswegen sind isotherme Härtungen nur unterhalb von 90 °C durchführbar.

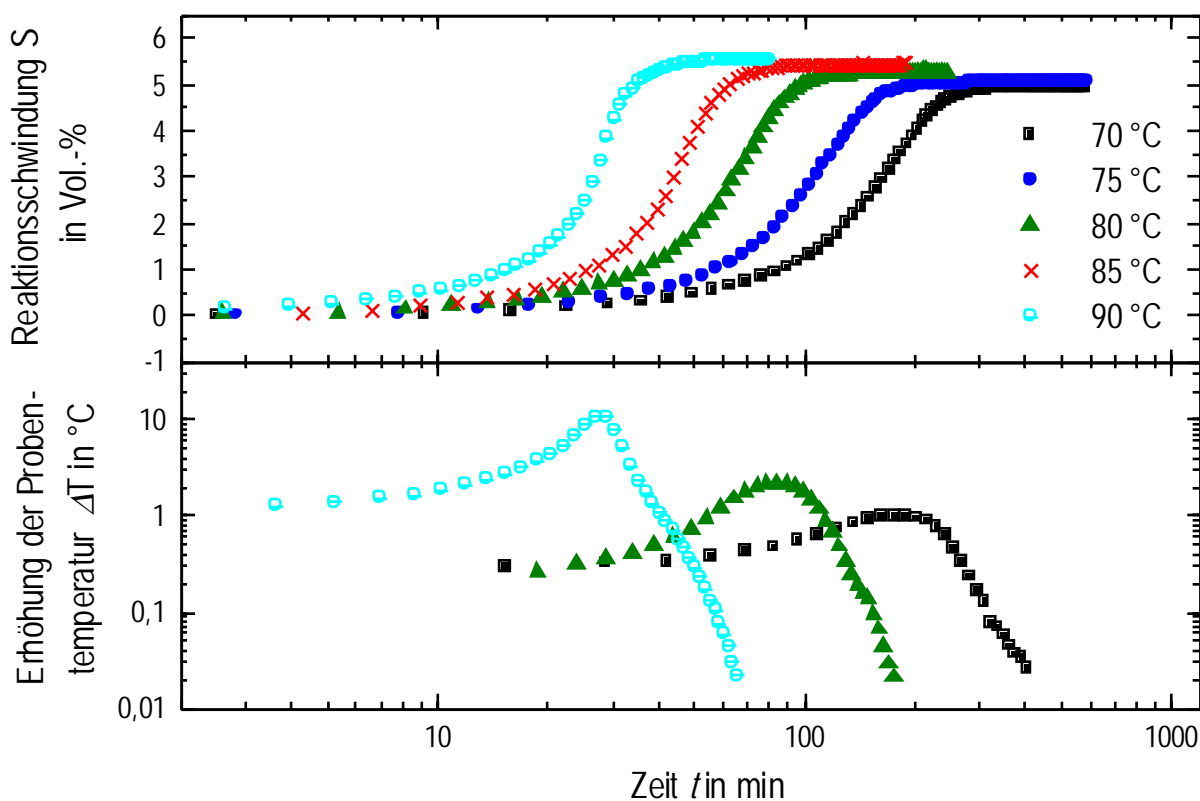


Abb. 5.26: Reaktionsschwindung und Probenerwärmung des Epoxidharz-Systems DGEBA/HHPA/ 2,4-EMI im Verhältnis 120 g : 100 g : 2,4 g für verschiedene Härtungstemperaturen als Funktion der Zeit.

In Abb. 5.27 sind die zeitaufgelösten Schwindungswerte und Temperaturänderungen der Proben des Epoxidharz-Systems für verschiedene Beschleunigeranteile aufgetragen. Die Härtungstemperatur betrug 80 °C. Die Verläufe der Schwindung sind für zunehmende Beschleunigeranteile zu kürzeren Zeiten verschoben. Der Endwert der Reaktionsschwindung ist unabhängig vom Beschleunigeranteil. Die Erwärmung der Proben führt dazu, daß isotherme Härtungen nur bis zu einem Beschleunigeranteil von weniger als 4,8 g durchführbar sind.

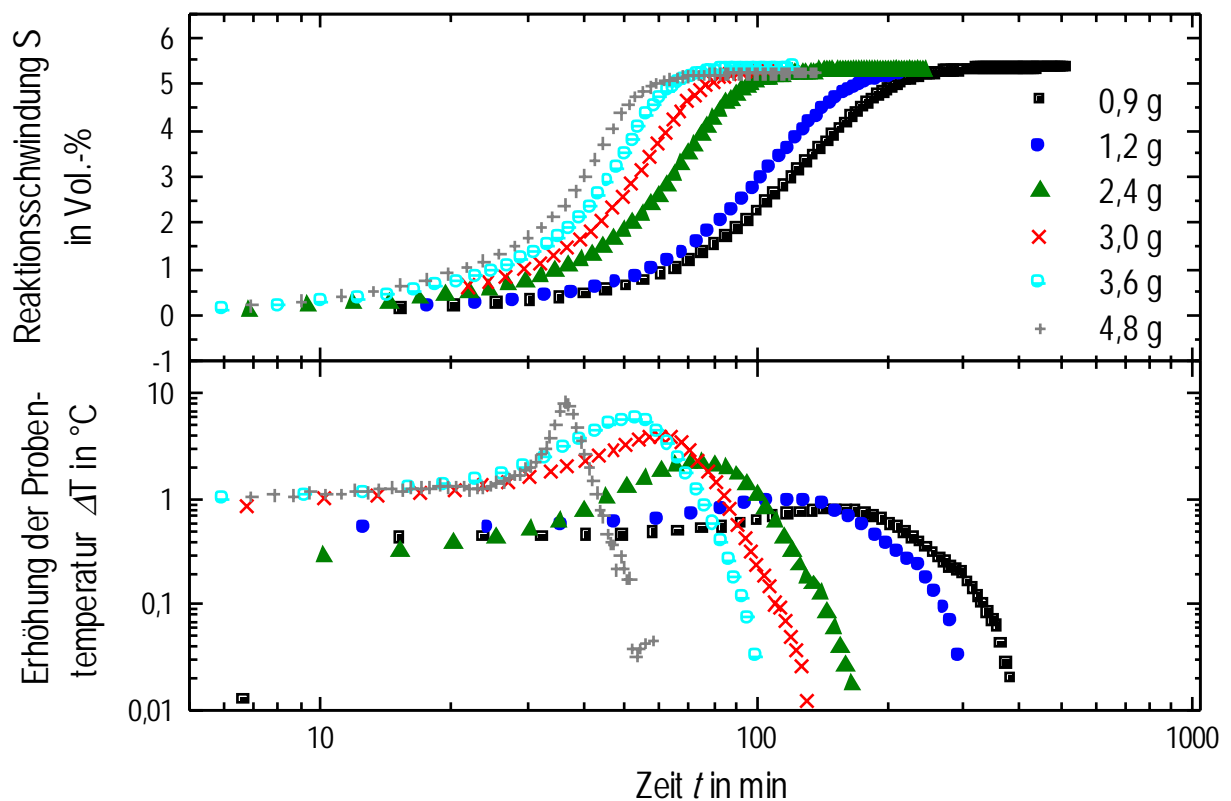


Abb. 5.27: Reaktionsschwindung und Probenerwärmung des Epoxidharz-Systems DGEBA/HHPA/2,4-EMI im Verhältnis 120 g : 100 g : x g für verschiedene Beschleunigeranteile als Funktion der Zeit (Härtungstemperatur $T = 80\text{ °C}$).

In Abb. 5.28 sind die Endwerte der Reaktionsschwindung des Epoxidharz-Systems in Abhängigkeit von der Härtungstemperatur für verschiedene Beschleunigeranteile dargestellt. Die Endwerte der Reaktionsschwindung nehmen unabhängig vom Beschleunigeranteil linear mit der Härtungstemperatur zu. Das Abweichen der Schwindungsendwerte bei einer Härtungstemperatur von 90 °C und Beschleunigeranteilen von 3,6 g und von 4,8 g zu geringeren Schwindungswerten wird durch Inhomogenitäten in den Proben hervorgerufen und soll in Abschnitt 5.3.10 diskutiert werden.

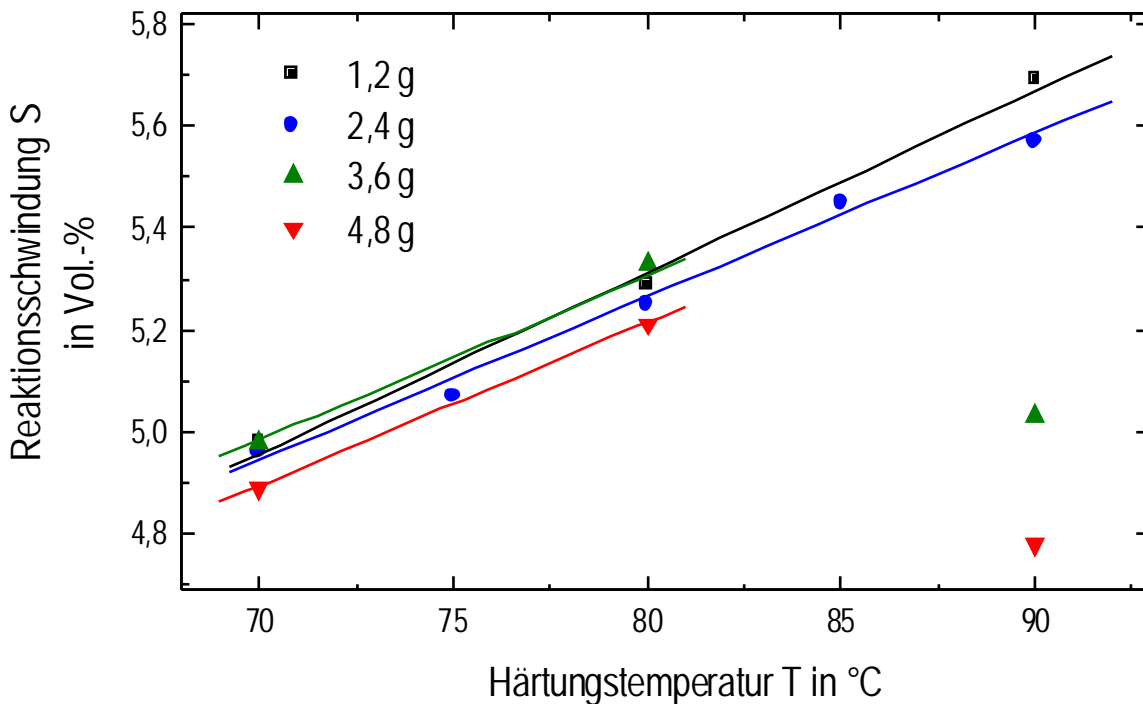


Abb. 5.28: Abhängigkeit der Endwerte der Reaktionsschwindung des Epoxidharz-Systems DGEBA/HHPA/2,4-EMI im Verhältnis 120 g : 100 g : x g von der Härtungstemperatur für verschiedene Beschleunigeranteile.

5.3.10 Rasterelektronenmikroskopie

In Abb. 5.29 sind rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des Epoxidharz-Systems, das bei 80 °C und 90 °C mit den Beschleunigeranteilen 2,4 g und 3,6 g gehärtet wurde, dargestellt. Dabei handelt es sich um Bilder von Bruchoberflächen, die durch Kaltbruch erhalten wurden. Es ist gut zu erkennen, daß die Rauigkeit der Oberflächen mit zunehmender Härtungstemperatur und steigendem Beschleunigeranteil zunimmt. Während die Proben mit 2,4 g und 3,6 g Beschleunigeranteil bei einer Härtungstemperatur von 80 °C eine weitestgehend homogene Struktur zeigen, hat die Probe mit 3,6 g Beschleunigeranteil bei einer Härtungstemperatur von 90 °C eine inhomogene Struktur mit kleinen dunklen Bereichen. Es ist anzunehmen, daß es sich hierbei um Poren handelt. Ein Grund für diese Vermutung ist der direkt mit der Bildung dieser Inhomogenitäten zusammenhängende Abfall der Schwindungsendwerte mit zunehmender Härtungstemperatur (siehe Abb. 5.28).

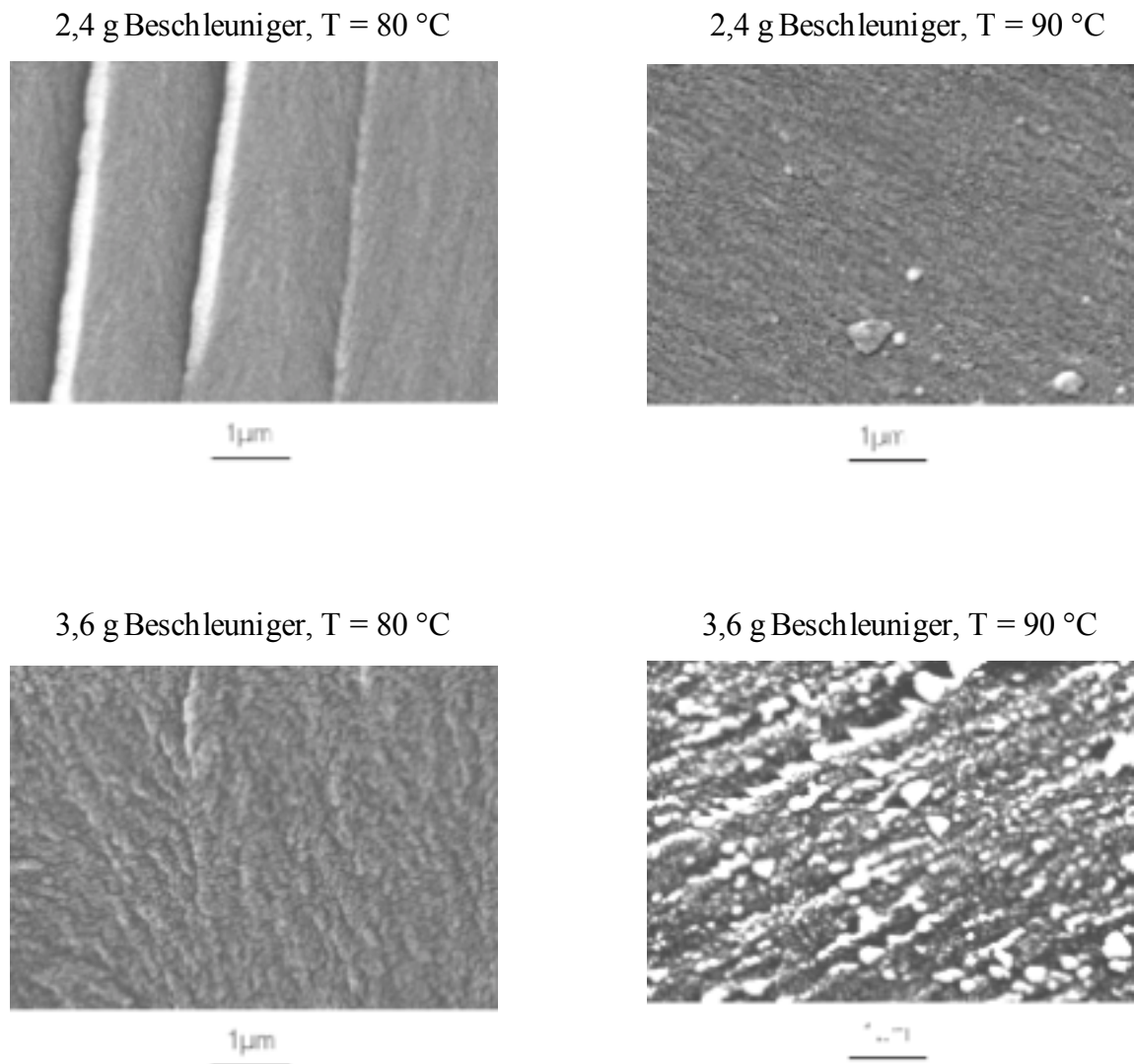


Abb. 5.29: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des Epoxidharz-Systems DGEBA/HHPA/2,4-EMI im Verhältnis 120 g : 100 g : x g, das mit den Beschleunigeranteilen $x = 2,4\text{ g}$ und $x = 3,6\text{ g}$ bei $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ für 24 h isotherm gehärtet wurde.

5.4 Reaktionsschwindung als Funktion des Umsatzes

In diesem Abschnitt wird die Reaktionsschwindung als Funktion des Umsatzes $S = f(p)$ betrachtet. Die Darstellung des funktionellen Zusammenhanges zwischen der Reaktionsschwindung und dem Umsatz ist einfach, wenn die zeitlichen Verläufe der Reaktionsschwindung und des Umsatzes bekannt sind. Eine genaue Kenntnis der Reaktionszeit

5.4 Reaktionsschwindigkeit als Funktion des Umsatzes

ist hierfür jedoch eine wichtige Voraussetzung. Betragen die zeitlichen Abweichungen zwischen den beiden Meßmethoden Kalorimetrie und Schwindung von Epoxidharz-Systemen mehr als 2%, kann die funktionelle Abhängigkeit zwischen Reaktionsschwindigkeit und Umsatz nicht richtig bestimmt werden. Zur Normierung der Zeitachsen werden die Temperaturprofile der Proben während der Schwindung aufgenommen. Dabei entspricht der Zeitpunkt der maximalen Probenerwärmung exakt dem Zeitpunkt des maximalen Wärmestromes einer Probe. Somit stellt der Abgleich der zeitlichen Verläufe der Reaktionsschwindigkeit und des Umsatzes beim Zeitpunkt der maximalen Erwärmung bzw. des maximalen Wärmestroms die korrekte Untersuchung des funktionellen Zusammenhanges zwischen Reaktionsschwindigkeit und Umsatz sicher. In Abb. 5.30 und 5.31 ist die Reaktionsschwindigkeit des Epoxidharz-Systems für verschiedene Härtungstemperaturen und Beschleunigeranteile als Funktion des Umsatzes dargestellt. Man erkennt deutlich, daß die Reaktionsschwindigkeit für die verschiedenen

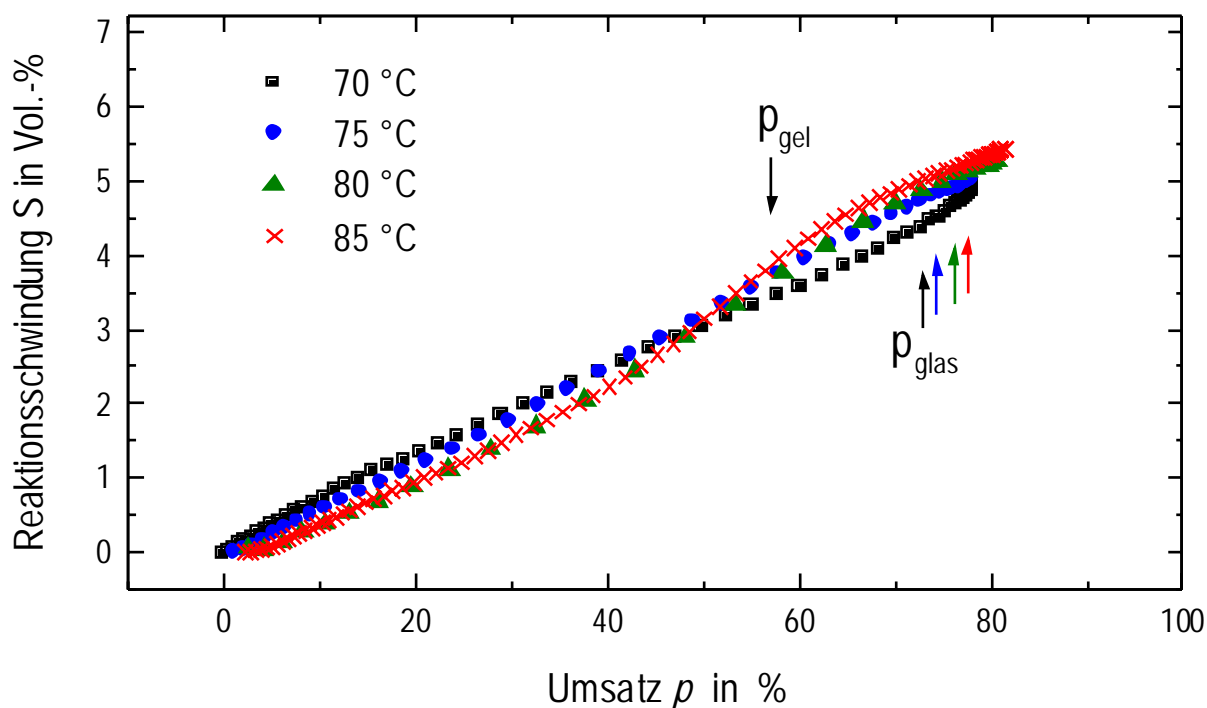


Abb. 5.30: Abhängigkeit der Reaktionsschwindigkeit des Epoxidharz-Systems DGEBA/HHPA/2,4-EMI im Verhältnis 120 g : 100 g : 2,4 g vom Umsatz für verschiedene Härtungstemperaturen.

Härtungstemperaturen und Beschleunigeranteile eine lineare Abhängigkeit vom Umsatz zeigt. Dabei ist die Steigung der Geraden unabhängig von der Härtungstemperatur und vom Beschleunigeranteil. Sie beträgt $m = 0,066$ mit einer Standardabweichung von 0,004. Die Abweichung der Reaktionsschwindigkeit vom linearen Verhalten im Bereich kleiner Umsätze von 0% bis 10% und hoher Umsätze von 65% bis 80% ist auf das nicht ausreichende Abführen der Reaktionswärme bei der Schwindungsmessung zurückzuführen. Der daraus resultierende Temperaturanstieg der Probe verringert die Reaktionszeiten gegenüber der kalorimetrischen Messung. Den größten Einfluß der Eigenerwärmung der Probe findet man bei Reaktionen mit hohen Härtungstemperaturen bzw. Beschleunigeranteilen.

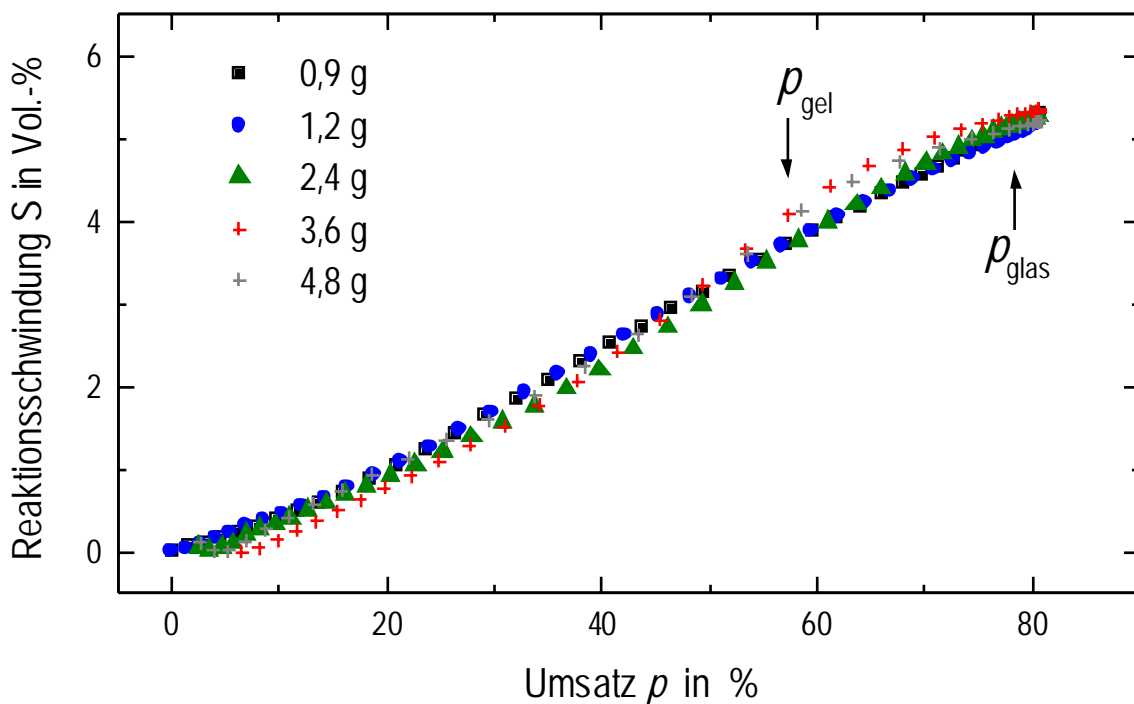


Abb. 5.31: Abhängigkeit der Reaktionsschwindigkeit des Epoxidharz-Systems DGEBA/HHPA/2,4-EMI im Verhältnis 120 g : 100 g : x g vom Umsatz für verschiedene Beschleunigeranteile (Härtungstemperatur $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$).

5.5 Ableitung eines physikalischen Modells für die Reaktionsschwindung

Die Gelierungs- und Glasübergangsumsätze sind als Pfeile in den Abb. 5.30 und 5.31 eingezeichnet. Man erkennt, daß die lineare Abhängigkeit der Reaktionsschwindung vom Umsatz nicht durch die Gelierung bzw. Verglasung des Systems beeinflusst wird. Diese Aussage hat weitreichende Bedeutung. Betrachtet man die Reaktionsschwindung auf molekularer Ebene, dann wird sie nur durch die Differenz der durchschnittlichen Volumina der Eduktmoleküle und dem Volumen einer durchschnittlichen Netzwerkmasche des ausgehärteten Netzwerkes beschrieben. Die Bildung von Poren und das Auftreten von Grenzflächenfehlern während der Reaktion werden für diese Überlegung vernachlässigt. Somit hängt die Schwindung nur von der Sekundärstruktur des Netzwerkes ab. Unter Sekundärstruktur ist in diesem Zusammenhang die jeweilige Reihenfolge der Monomeren (Sequenz) im Polymeren und die räumliche Anordnung des Polymeren gemeint. Für das untersuchte System gilt, daß die entstehenden Spannungen nach der Gelierung und im Glaszustand die Sekundärstruktur des Netzwerkes nicht beeinflussen. Daraus läßt sich folgern, daß der Energiebetrag, der durch Spannungen in der Probe entsteht und der der Schwindung und damit auch der Thermodynamik der Reaktion entgegenwirkt, wesentlich kleiner sein muß als die Enthalpie, mit der die Sekundärstruktur des Netzwerkes verändert werden kann.

5.5 Ableitung eines physikalischen Modells für die Reaktionsschwindung

Dem im Rahmen dieser Arbeit aufgestellten Modell zur Beschreibung der Reaktionsschwindung von sauer gehärteten Epoxidharz-Systemen liegt die Kinetik der Härtingsreaktion zugrunde. Um einen analytischen Ausdruck für die Reaktionsschwindung zu erhalten, müssen folgende Voraussetzungen bekannt sein:

- ◆ funktioneller Zusammenhang zwischen Reaktionsschwindung und Umsatz (siehe Abschnitt 5.4).
- ◆ Geschwindigkeitsgleichung der Reaktion (siehe Abschnitt 5.3.2)
- ◆ Aktivierungsenergien und Häufigkeitsfaktoren der Geschwindigkeitskonstanten, (siehe Abschnitt 5.3.3)
- ◆ funktioneller Zusammenhang zwischen dem Endumsatz der Reaktion und der Härtungstemperatur (siehe Abschnitt 5.3.6).

Eine Verknüpfung der in Abschnitt 5.4 festgestellten linearen Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Umsatz mit der in Abschnitt 5.3.2 aufgestellten Geschwindigkeitsgleichung (5.4) gestattet die Berechnung der Reaktionsschwindigkeit gemäß

$$S(t) = S_{p=1} \cdot \int_{t=t_0}^{t=t_{\text{end}}} \frac{\partial p}{\partial t} \cdot dt = S_{p=1} \cdot \int_{t=t_0}^{t=t_{\text{end}}} [(k_1 + k_2 \cdot p(t)) \cdot (1 - p(t)) \times f_d(p)] \cdot dt \quad (5.14)$$

mit

$$f_d(p) = \left[\frac{2}{1 + \exp[(p(t) - p_{\text{end}})/b]} - 1 \right] \quad (5.3)$$

Dabei ist $S_{p=1}$ der Reaktionsschwindungswert für 100% Umsatz, k_1 , k_2 sind die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion und b ein Anpassungsparameter der Diffusionsfunktion $f_d(p)$.

Die Geschwindigkeitskonstanten hängen exponentiell von der Härtungstemperatur ab und werden mit der Arrhenius-Gleichung beschrieben

$$k_{1,2} = A_{1,2} \cdot \exp\left(-\frac{E_{1,2}}{kT}\right) \quad (5.15)$$

mit $A_{1,2}$ als Häufigkeitsfaktoren und $E_{1,2}$ als Aktivierungsenergien.

Die Abhängigkeit des Endumsatzes von der Härtungstemperatur ist, wie in Abschnitt 5.3.6 gezeigt wurde, durch die modifizierte Di-Benedetto-Gleichung (5.11) gegeben und zur Übersicht noch einmal dargestellt

$$p_{\text{end}} = \frac{C(T)}{\lambda + C(T) - C(T) \cdot \lambda} \quad (5.11)$$

und

$$C(T) = \frac{T + 15 \text{ K} - T_{G,0}}{T_{G,1} - T_{G,0}} \quad (5.11)$$

mit $T_{G,0} = T_G(p=0)$ und $T_{G,1} = T_G(p=1)$; λ ist ein materialabhängiger Parameter.

5.5 Ableitung eines physikalischen Modells für die Reaktionsschwindung

Damit die experimentell bestimmten Reaktionsschwindungsverläufe des Epoxidharz-Systems aus Abb. 5.26 mit den berechneten Werten nach Gleichung (5.14) verglichen werden können, müssen die Temperaturprofile der Schwindungsmessungen aus Abb. 5.26 berücksichtigt werden. Hierzu wird vereinfachend angenommen, daß keine Temperaturverteilung in den Proben vorhanden ist. Abb. 5.32 zeigt den Einfluß dieser Temperaturänderungen auf die Werte der Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 für verschiedene Härtungstemperaturen. Es wurden die Abhängigkeiten der Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 von den verschiedenen Härtungstemperaturen unter Verwendung von Gleichung (5.15) mit den in Abschnitt 5.3.3 bestimmten Aktivierungsenergien ($E_1 = 86,7 \text{ kJ/mol}$, $E_2 = 74,1 \text{ kJ/mol}$) und Häufigkeitsfaktoren ($A_1 = 1,9 \cdot 10^{10} \text{ min}^{-1}$, $A_2 = 3,7 \cdot 10^9 \text{ min}^{-1}$) des Epoxidharz-Systems berechnet. Man er-

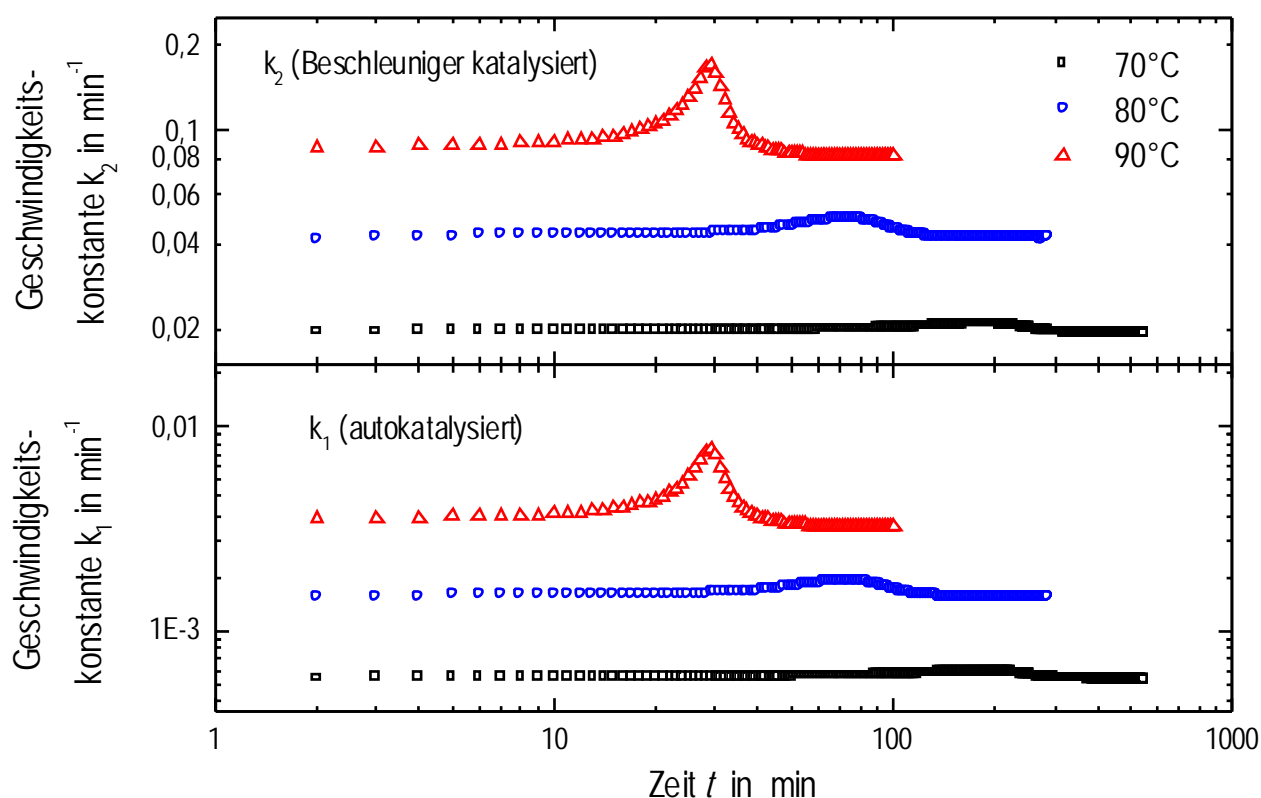


Abb. 5.32: Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 des Epoxidharz-Systems DGEBA/HHPA/2,4-EMI im Verhältnis 120 g : 100 g : 2,4 g von den Temperaturprofilen der Reaktionsschwindungsmessungen aus Abb. 5.26 bei verschiedenen Härtungstemperaturen.

kennt in Abb. 5.32, daß die Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 durch die Temperaturänderungen der annähernd isothermen Härtungstemperaturen bei 70 °C und 80 °C wenig beeinflusst werden, während der Temperaturanstieg bei der Schwindungsmessung bei 90 °C zu einem deutlichen Anstieg der Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 führt.

In Abb. 5.33 sind die experimentell bestimmten Verläufe der Reaktionsschwindung den Reaktionsschwindungswerten, die nach Gleichung (5.14) berechnet wurden, für verschiedene Härtungstemperaturen gegenübergestellt. Zur Berechnung dieser Werte wurde für $S_{p=1}$ der in

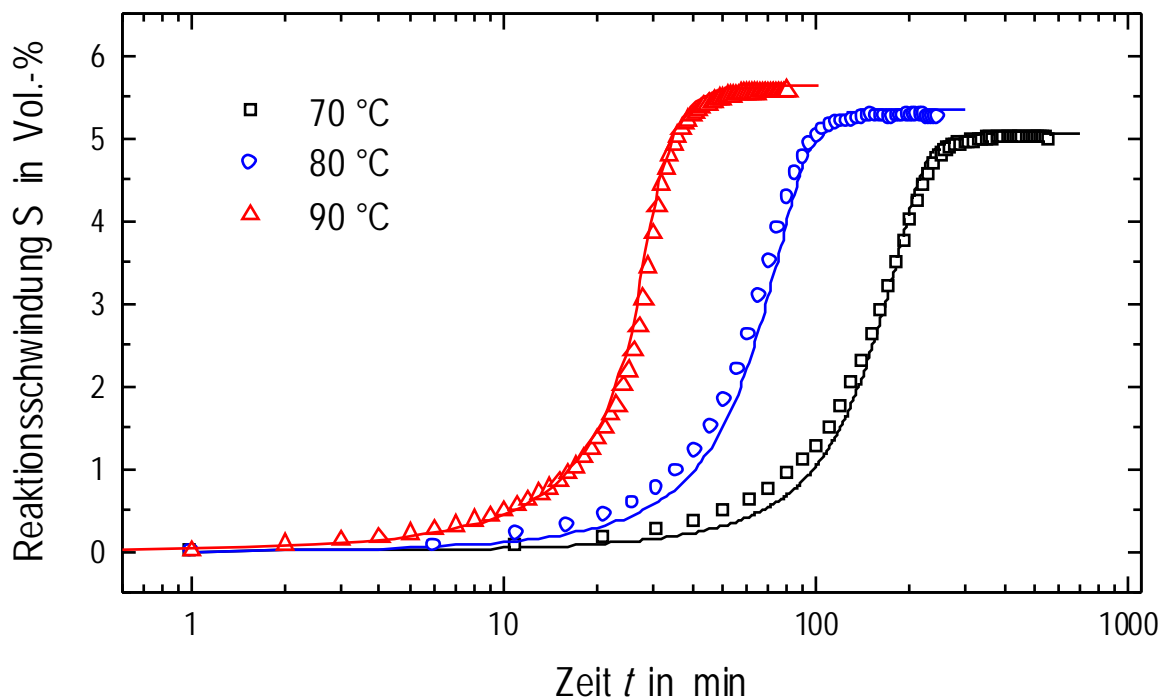


Abb. 5.33: Vergleich der experimentellen Werte der Reaktionsschwindung des Epoxidharz-Systems DGEBA/HHPA/2,4-EMI im Verhältnis 120 g : 100 g : 2,4 g mit nach Gleichung (5.14) berechneten Werten für verschiedene Härtungstemperaturen T (durchgezogene Linie: berechneter Verlauf unter Berücksichtigung des Temperaturprofils der Proben in Abb. 5.26; Symbole: Meßwerte)

5.5 Ableitung eines physikalischen Modells für die Reaktionsschwindung

Abschnitt 5.4 bestimmte Wert 0,066 (siehe S. 97) in Gleichung (5.13) eingesetzt. Der von der Härtungstemperatur abhängige Endumsatz wurde nach Gleichung (5.11) mit $\lambda = 0,52$, $T_{G,0} = -50\text{ °C}$ und $T_{G,1} = 145\text{ °C}$ bestimmt. Die Integration des Umsatzes nach der Zeit erfolgte numerisch. Man erkennt, daß die berechneten Werte gut mit den experimentellen Werten übereinstimmen. Besonders hervorzuheben ist, daß der nichtisotherme Härtungsverlauf für $T = 90\text{ °C}$ sehr gut von den berechneten Reaktionsschwindungswerten wiedergegeben wird. Dies bestätigt die Annahme, daß der lineare Zusammenhang zwischen Reaktionsschwindung und Umsatz auch für nichtisotherme Härtungen gültig ist. Die Abweichungen der berechneten Werte der Reaktionsschwindung vom Experiment zu Beginn der Reaktion sind auf die vernachlässigte zweite Reaktionsordnung am Anfang der Reaktion in Gleichung (5.14) zurückzuführen (siehe Abschnitt 5.3.2).

Die Reaktionsschwindung für isotherme und nichtisotherme Härtungsbedingungen wird gut durch die Geschwindigkeitsgleichung des Epoxidharz-Systems und den linearen Zusammenhang zwischen Reaktionsschwindung und Umsatz beschrieben werden kann. Diese Aussage ist für sämtliche in dieser Arbeit untersuchten Epoxidharz-Systeme gültig, sofern keine Grenzflächenfehler, Hohlräume oder andere Effekte in den Systemen auftreten. Um für ein gegebenes System einen analytischen Ausdruck zur Beschreibung der Reaktionsschwindung ableiten zu können, sind jedoch drei bis fünf isotherme und nichtisotherme kalorimetrische Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen und mindestens eine Schwindungsmessung notwendig. Unter geeigneten Härtungsbedingungen können dann aber mit diesen Messungen sämtliche zur Bestimmung der Reaktionsschwindung notwendigen Parameter (Steigung von Schwindung über Umsatz, Aktivierungsenergie E_a , Häufigkeitsfaktor A , Diffusionsparameter b und der Parameter λ der modifizierten Di-Benidetto-Gleichung) bestimmt werden. Mit der Reaktionsschwindung als Funktion des Umsatzes können kinetische Untersuchungen von Epoxidharz-Systemen mit Hilfe von Schwindungsuntersuchungen durchgeführt werden. Dazu muß lediglich einmalig die Steigung der Reaktionsschwindung als Funktion des Umsatzes bestimmt werden. Die Verfolgung der Reaktion durch Schwindungsuntersuchungen stellt eine wertvolle Erweiterung der Kalorimetrie dar, denn gerade bei langen Reaktionszeiten von z. B. einem Tag ist die Bestimmung der Reaktionsschwindung wesentlich genauer als die Bestimmung des Umsatzes. Der Grund hierfür ist, daß die Kalorimetrie eine Differenzenmethode ist, während bei der Schwindungsverfolgung absolute Größen gemessen werden. Ein Vergleich von Untersuchungen zum Härtungsverhalten von Portlandzement mit

der Schwindungsapparatur und der Kalorimetrie bestätigt die Vorteile der Schwindungsuntersuchungen gegenüber der Kalorimetrie bei Langzeituntersuchungen [125].

5.6 Chemischer und thermischer Volumenbeitrag bei nichtisothermer Härtung

Die Gesamtvolumenänderung während nichtisothermer Härtungsreaktionen von Epoxidharz-Systemen setzt sich aus einem thermischen und einem chemischen Volumenbeitrag nach Gleichung (5.16) zusammen:

$$\Delta V(t)_{\text{ges.}} = \Delta V(t)_{\text{therm.}} - \Delta V(t)_{\text{chem.}} \quad (5.16)$$

Hier ist im Fall der nichtisothermen Härtung mit dem thermischen Volumenbeitrag ein „nichtisothermer Volumenbeitrag“ gemeint, der während der nichtisothermen Reaktion auftritt, und nicht die thermischen Volumenbeiträge der Aufheiz- und Abkühlphase. Der Betrag des chemischen Volumenbeitrages in Gleichung (5.16) entspricht dem Betrag der Reaktionsschwindung. Die Werte besitzen jedoch entgegengesetzte Vorzeichen.

Um die Gesamtvolumenänderung nichtisothermer Härtungen des Epoxidharz-Systems für verschiedene Heizzellentemperaturen, wie in *Abb. 5.34* dargestellt, in nichtisotherme und chemische Volumenbeiträge trennen zu können, werden die Reaktionsschwindungswerte dieser Härtungsreaktionen unter Berücksichtigung der dazugehörigen Temperaturprofile mit Gleichung (5.14) berechnet. Man erkennt in der unteren Hälfte von *Abb. 5.34*, daß sich die Proben während der Reaktion selbst erwärmen. Der maximale Temperaturanstieg gegenüber der Heizzellentemperatur beträgt für $T_{\text{Zelle}} = 90\text{ °C}$ ca. 10 °C , für $T_{\text{Zelle}} = 100\text{ °C}$ ungefähr 100 °C und für $T_{\text{Zelle}} = 110\text{ °C}$ etwa 90 °C . Das Abfallen des Wertes bei $T_{\text{Zelle}} = 110\text{ °C}$ gegenüber des Wertes bei $T_{\text{Zelle}} = 100\text{ °C}$ wird auf eine unterschiedliche Position des Temperaturmeßfühlers zurückgeführt. Die Berechnung der Reaktionsschwindung erfolgt mit den gleichen Parametern wie in Abschnitt 5.5, nur daß für die Heizzellentemperaturen 100 °C und 110 °C aufgrund der starken Temperaturerhöhungen ein Endumsatz von 100% angenommen wird. Die berechneten Werte der Reaktionsschwindung sind in der oberen Hälfte von *Abb. 5.34* als durchgezogene Linien dargestellt, die Gesamtvolumenänderungen sind als Symbole zu erkennen. Während der Kurvenverlauf der berechneten Reaktionsschwindung für $T_{\text{Zelle}} = 90\text{ °C}$ etwa dem Verlauf der Gesamtvolumenänderung des Epoxidharz-Systems entspricht, weichen die berechneten Werte

5.6 Chemischer und thermischer Volumenbeitrag bei nichtisothermer Härtung

bei höheren Temperaturen stark von den experimentellen ab. Dieses abweichende Verhalten wird hauptsächlich durch die thermisch bedingte Volumenänderung der Probe verursacht. Wie in Abb. 5.34 zu erkennen ist, dehnen sich die Proben aufgrund der starken Temperaturanstiege bei $T_{\text{Zelle}} = 100\text{ °C}$ und $T_{\text{Zelle}} = 110\text{ °C}$ aus, so daß sich in den Verläufen der Gesamtvolumenänderungen Extrema bilden.

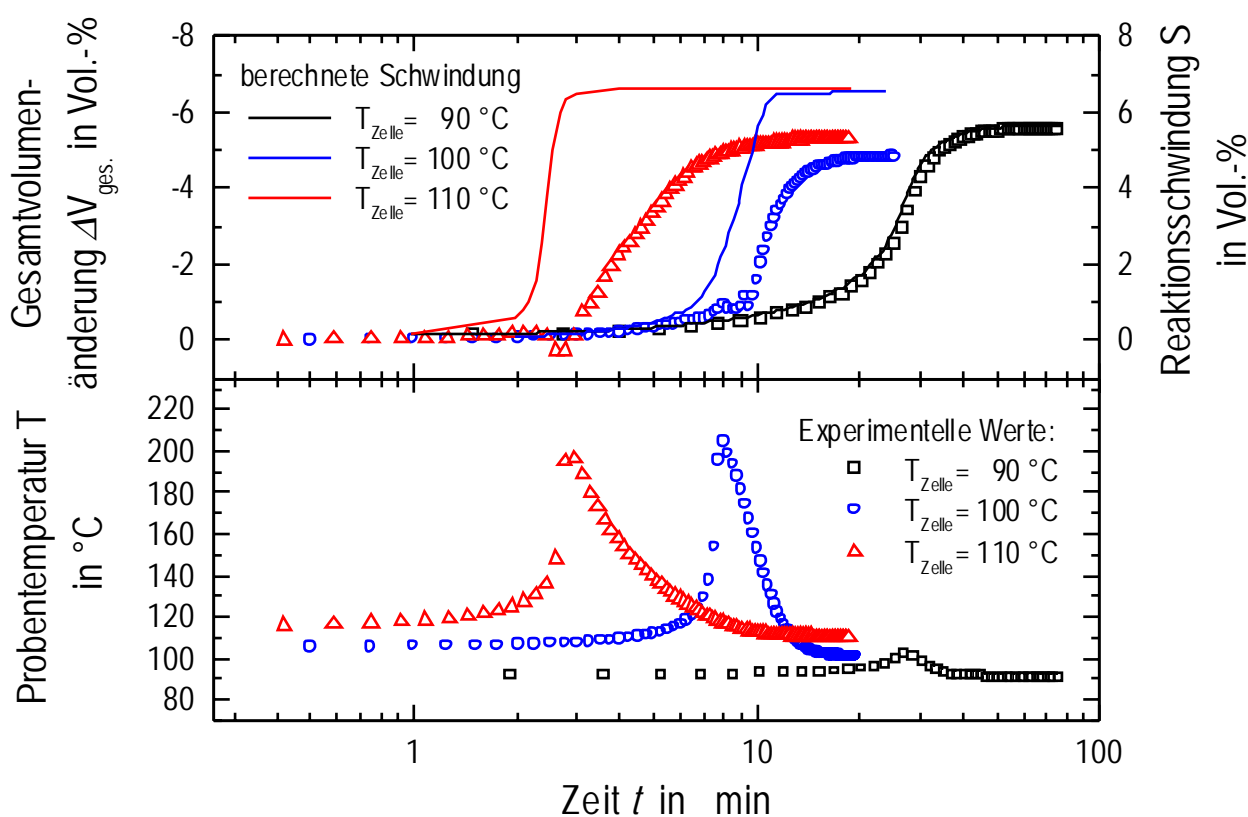


Abb. 5.34: Gesamtvolumenänderung (Symbole), berechnete Reaktionsschwindung (nach Gleichung (5.14); durchgezogene Linie) und der Probentemperatur (Symbole) des Epoxidharz-Systems DGEBA/HHPA/2,4-EMI im Verhältnis 120 g : 100 g : 2,4 g für verschiedene Heizzellentemperaturen als Funktion der Zeit.

Diese Zeitpunkte entsprechen den Zeitpunkten, bei denen in den Verläufen der Temperaturprofile Maxima auftreten.

Mit Gleichung (5.16) können die nichtisothermen Volumenbeiträge für die verschiedenen Härtungstemperaturen aus den Differenzen der Gesamtvolumenänderungen und der Reaktionsschwindung berechnet werden. Sie sind in Abb. 5.35 dargestellt. Man erkennt deutlich, daß der Beitrag der thermisch bedingten Volumenänderung mit steigender Temperatur zunimmt. Wird die Erwärmung des überschichteten Silikonöls vernachlässigt, kann aus dem Quotienten der maximalen Probenerwärmung und der thermischen Volumenausdehnung der Volumenausdehnungskoeffizient des Epoxidharz-Systems abgeschätzt werden. Er liegt im Bereich von $3 \cdot 10^{-4}$ bis $6 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ und ist damit in der gleichen Größenordnung wie der Ausdehnungskoeffizient ($\gamma = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$), der in Abschnitt 5.7 bestimmt wurde. Eine Betrachtung der Endwerte der nichtisothermen Volumenbeiträge zeigt, daß bei höheren Tem-

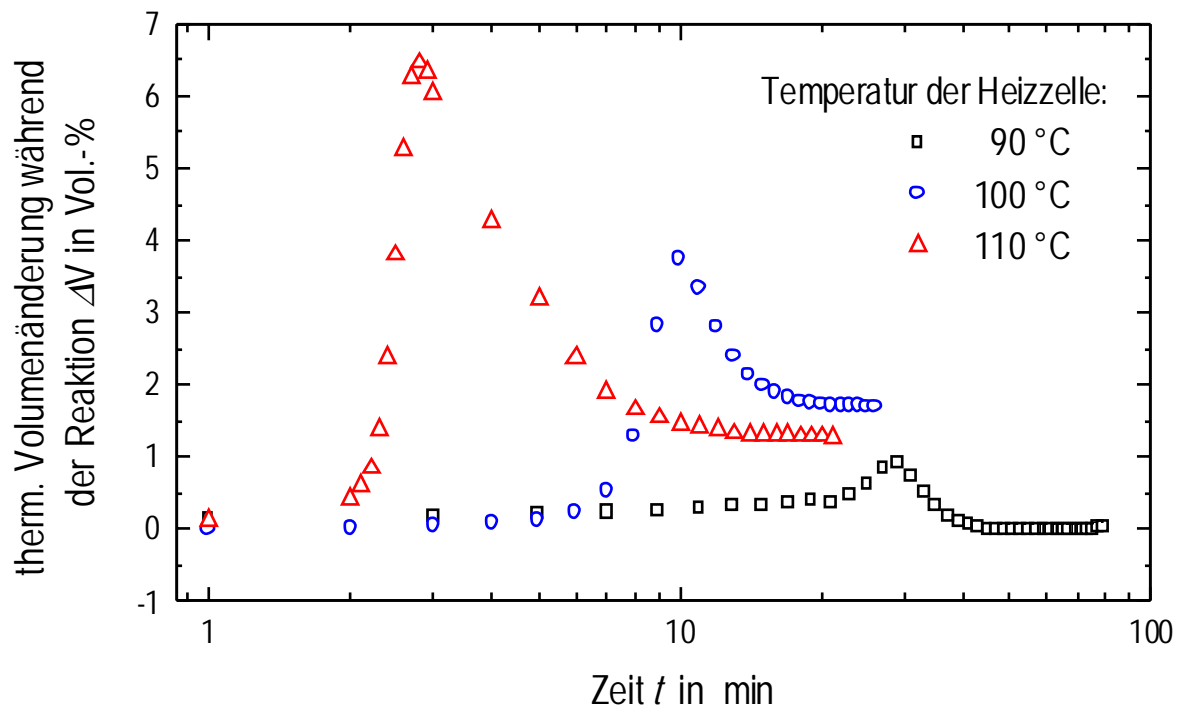


Abb. 5.35: Zeitlicher Verlauf der thermisch bedingten Volumenänderung des Epoxidharz-Systems DGEBA/HHPA/2,4-EMI im Verhältnis 120 g : 100 g : 2,4 g für verschiedene Härtungstemperaturen. Es sind die Temperaturen der Heizzelle für die jeweiligen nichtisothermen Härtungen angegeben.

peraturen ($T_{\text{Zelle}} = 100\text{ °C}$ und $T_{\text{Zelle}} = 110\text{ °C}$) die Volumenänderung nicht auf Null zurückgeht. Es wird angenommen, daß dieses Ergebnis auf die vermutete Porenbildung zurückzuführen ist (siehe *Abb. 5.29*).

5.7 Volumenausdehnungskoeffizient

Im folgenden werden die thermischen Volumenausdehnungskoeffizienten der Edukte und Produkte und darüber hinaus der thermische Volumenausdehnungskoeffizient während der Härtung des Epoxidharz-Systems bestimmt. Letzterer ist experimentell schwer zugänglich, weshalb sein Verlauf während der Härtungsreaktion für das hier untersuchte System bislang unbekannt ist.

5.7.1 Volumenausdehnungskoeffizienten der Edukte und Produkte

In *Abb. 5.36* ist das normierte Volumen der Edukte und des vollständig gehärteten Epoxidharz-Systems in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Das normierte Volumen der Edukte wurde nach Methode C bestimmt (siehe Abschnitt 3.2.3, *Abb. 3.6*). Zur Bestimmung des normierten Volumens des gehärteten Systems wurden rechteckige Proben mit den Kantenlängen $30\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ verwendet und das normierte Volumen aus der Längenänderung der längsten Kantenlänge (30 mm) berechnet. Sämtliche Proben wurden auf das Volumen bei $T = 55\text{ °C}$ normiert.

Abb. 5.36 zeigt, daß die normierten Volumina der Edukte bzw. des Epoxidharz-Systems vor der Reaktion mit steigender Temperatur stärker zunehmen als das normierte Volumen des gehärteten Epoxidharz-Systems. Die Glasübergangstemperatur des gehärteten Epoxidharz-Systems liegt im Bereich von 140 °C . Unterhalb der Glasübergangstemperatur ist eine deutlich geringere Zunahme des normierten Volumens mit steigender Temperatur zu erkennen als oberhalb der Glasübergangstemperatur. Auffällig ist, daß das normierte Volumen des Epoxidharz-Systems im Bereich der Glasübergangstemperatur mit zunehmender Temperatur abnimmt. Eine Reaktion kann ausgeschlossen werden, da die Reaktanden vor der Untersuchung vollständig umgesetzt waren. Verantwortlich für dieses Verhalten ist vielmehr die Relaxation von Spannungen, die während der Härtung in der Probe entstanden sind [126]. Hierbei handelt es sich um thermische Spannungen, die während des Abkühlens in der Probe auftreten. Sie sind wesentlich größer als Spannungen, die während einer isothermen Härtung in einem Epoxidharz-System entstehen [123]. Dieses Ergebnis zeigt, daß die zuvor

aufgestellte lineare Beziehung zwischen Umsatz und Reaktionsschwindigkeit (siehe Abschnitt 5.4) nicht zwingend für jedes System zutreffen muß, sondern vom Modulwert und den Spannungen eines Systems abhängen. Daraus folgt, daß die lineare Beziehung zwischen Umsatz und Reaktionsschwindigkeit für jedes System zu prüfen ist.

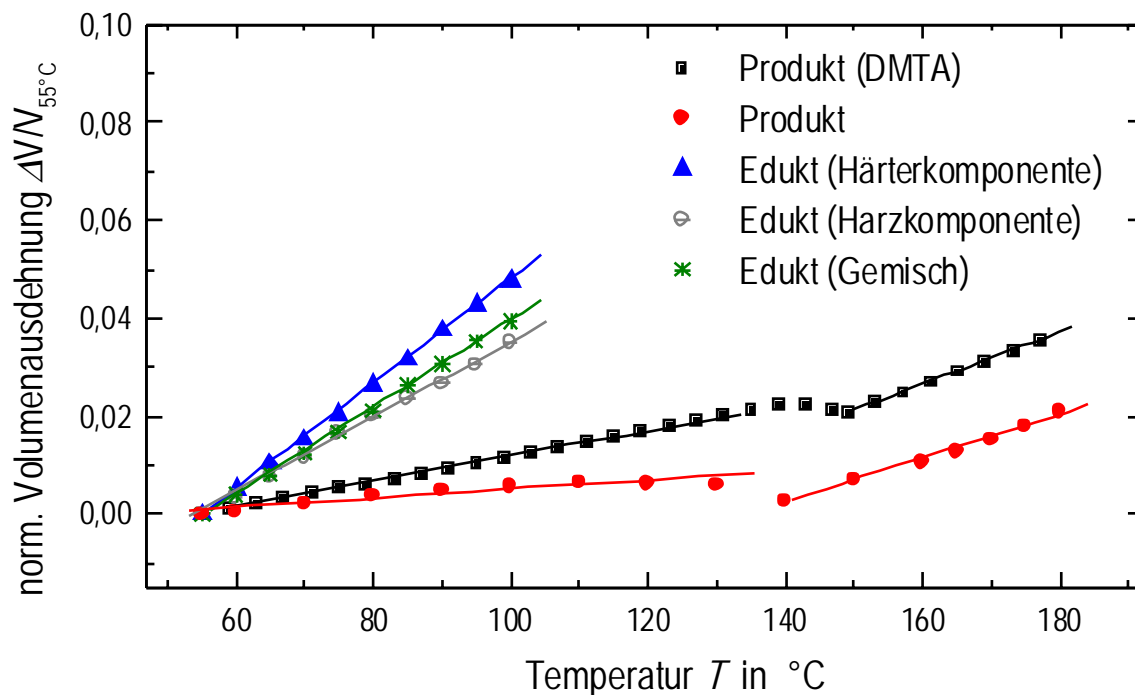


Abb. 5.36: Temperaturabhängiges normiertes Volumen der Harz- und Härterkomponente, des Gemisches aus Harz- und Härterkomponente im Verhältnis 120 g : 100 g und des vollständig gehärteten Epoxidharz-Systems DGEBA/HHPA/2,4-EMI im Verhältnis 120 g : 100 g : 1,2 g (Äquivalentmolenbruch der Harzkomponente $x_{aq} = 0,52$, Härtungstemperaturen $T = 80^{\circ}\text{C}$ für 24 h, $T = 200^{\circ}\text{C}$ für 30 min).

Zur Überprüfung des Meßverfahrens wurde das normierte Volumen des vollständig gehärteten Epoxidharz-Systems mit der dynamisch-mechanischen Analyse (DMTA) für verschiedene Temperaturen bestimmt (siehe Abb. 5.36). Man erkennt, daß die Meßwerte bei Verwendung der DMTA etwas von denen des Dilatometers abweichen, qualitativ jedoch gleichwertige Ergebnisse erhalten werden. Vermutlich sind die voneinander abweichenden Meßwerte darauf

5.7 Volumenausdehnungskoeffizient

zurückzuführen, daß bei der dynamisch-mechanischen Analyse im Gegensatz zur Dilatometrie kein thermisches Gleichgewicht vorliegt.

Die Volumenausdehnungskoeffizienten der Edukte und des gehärteten Epoxidharz-Systems erhält man aus den Steigungen der Geraden der normierten Volumina über der Temperatur. Sie sind in *Tab. 5.5* dargestellt. Der Volumenausdehnungskoeffizient des ungehärteten Epoxidharz-Systems nimmt im Vergleich zum vollständig gehärteten System etwa um den Faktor 2 für $\gamma > T_G$ und um den Faktor 5 für $\gamma < T_G$ ab. Diese Werte stimmen mit Literaturwerten überein [107].

Tab. 5.5: Volumenausdehnungskoeffizienten der Harz- und Härterkomponente, des Gemisches aus Harz- und Härterkomponente im Verhältnis 120 g : 100 g und des vollständig gehärteten Epoxidharz-Systems im Verhältnis 120 g : 100 g : 1,2 g (Härtungstemperaturen $T = 80\text{ °C}$ für 24 h, $T = 200\text{ °C}$ für 30 min).

Volumenausdehnungs- koeffizient γ in K^{-1}	Epoxidharz (DMTA)	Epoxidharz	Gemisch Harz/Härter	Harz- Komponente	Härter- komponente
$\gamma > T_G$ (bzw. T_M)	5,3E-4	4E-4	8,4E-4	8,1E-4	9,5E-4
$\gamma < T_G$	2,5E-4	1,6E-4	-	-	-

5.7.2 Volumenausdehnungskoeffizient während der Härtung

In *Abb. 5.37* sind die zeitlichen Verläufe der Reaktionsschwindung und des Volumenausdehnungskoeffizienten des Epoxidharz-Systems während der Härtung dargestellt. Der zeitaufgelöste Volumenausdehnungskoeffizient wird bestimmt, indem eine sich periodisch ändernde Härtungstemperatur mit einer Amplitude von $0,15\text{ °C}$ und einer Periode von 1000 s in der Probe erzeugt wird. Die durchschnittliche Härtungstemperatur beträgt 70 °C . In Abschnitt 3.3 ist die exakte Vorgehensweise zur Bestimmung des Volumenausdehnungskoeffizienten während der Härtung beschrieben. Im Schwindungsverlauf des Epoxidharz-Systems in *Abb. 5.37* sind die periodischen Temperaturänderungen schwach sichtbar. Die Kinetik der Reaktion wird jedoch nicht beeinflusst. Zur Bestimmung des Volumenausdehnungskoeffizienten des ungehärteten Epoxidharz-Systems (ohne Zusatz des

Beschleunigers) wurden fünf unabhängige Messungen durchgeführt. Der Mittelwert und die Standardabweichung sind in Abb. 5.37 bei $t = 0$ min eingetragen. Der Mittelwert beträgt $8,4 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, die Standardabweichung 15%.

Zu Beginn der Reaktion liegen die Meßwerte des Volumenausdehnungskoeffizienten im Bereich des Meßfehlers des ungehärteten Epoxidharz-Systems. Mit fortschreitender Reaktion bleibt der Wert des Volumenausdehnungskoeffizienten etwa gleich oder wird geringfügig kleiner. Erst zum Ende der Reaktion, nachdem der Endwert der Schwindung fast vollständig erreicht wurde, nimmt der Wert des Volumenausdehnungskoeffizienten des Epoxidharz-

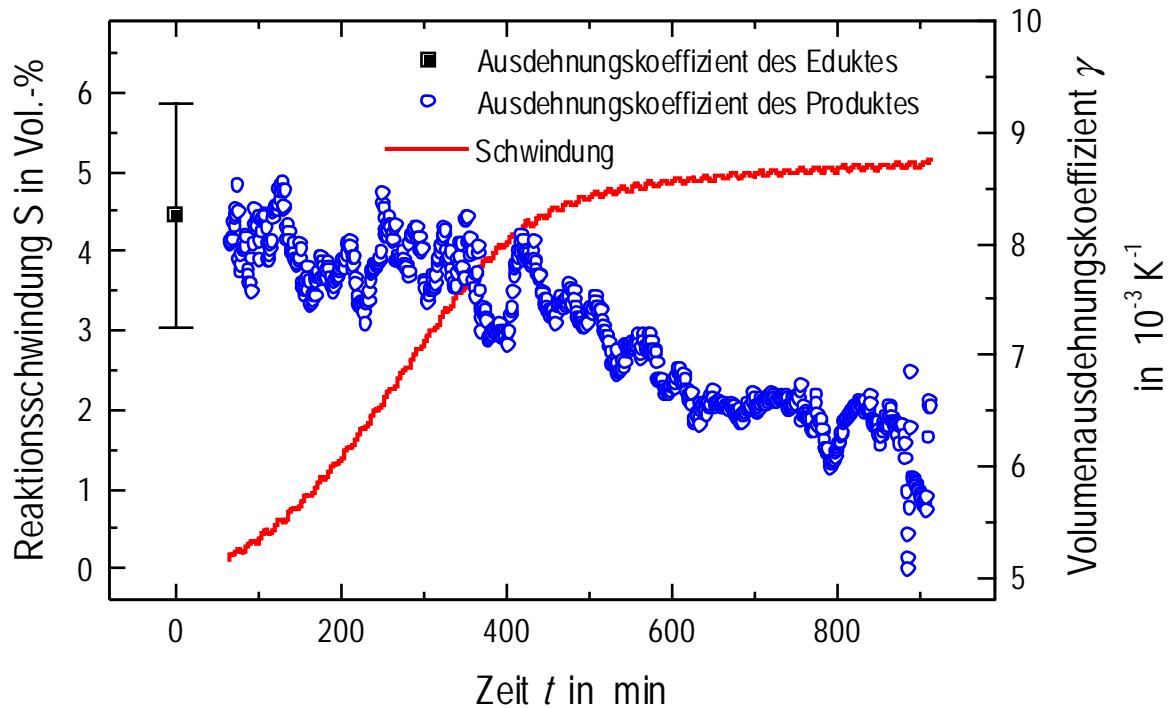


Abb. 5.37: Reaktionsschwindung und Volumenausdehnungskoeffizient des Epoxidharz-Systems DGEBA/HHPA/2,4-EMI im Verhältnis 120 g : 100 g : 1,2 g als Funktion der Zeit (Härtungstemperatur $T = 70 \text{ }^{\circ}\text{C}$, Äquivalentmolenbruch der Harzkomponente $x_{eq} = 0,52$).

5.7 Volumenausdehnungskoeffizient

Systems stark ab. Der Endwert des Volumenausdehnungskoeffizienten liegt im Bereich von $5,5$ bis $6,5 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$. Dieser Wert befindet sich zwischen den Werten des vollständig gehärteten und des ungehärteten Systems.

In Abb. 5.38 sind die Reaktionsschwindung und der Volumenausdehnungskoeffizient des Epoxidharz-Systems als Funktion des Umsatzes aufgetragen. In dieser Darstellung wird der Verlauf des Volumenausdehnungskoeffizienten noch deutlicher. Während die Schwindung linear vom Umsatz abhängt und nicht durch die Gelierung und Verglasung des Epoxidharz-Systems beeinflusst wird, nimmt der Wert des Volumenausdehnungskoeffizienten erst nach der Gelierung und besonders stark nach der Verglasung ab.

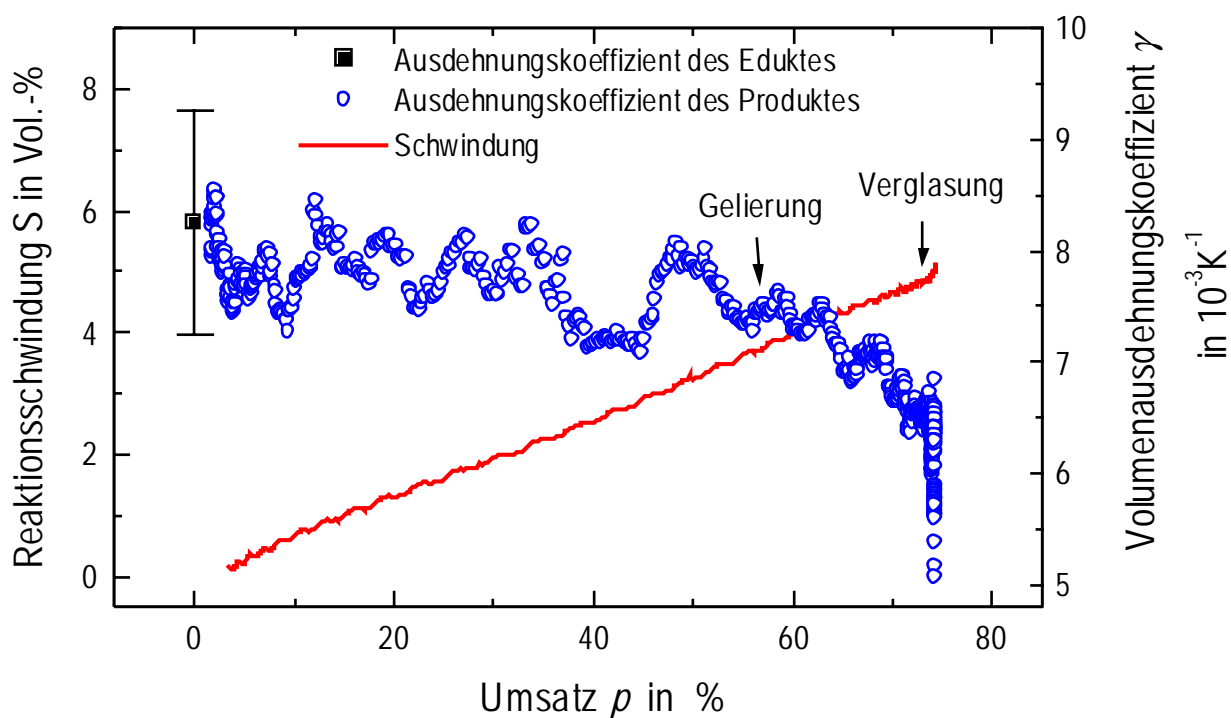


Abb. 5.38: Reaktionsschwindung und Volumenausdehnungskoeffizient des Epoxidharz-Systems DGEBA/HHPA/2,4-EMI im Verhältnis 120 g : 100 g : 1,2 g als Funktion des Umsatzes (Härtungstemperatur $T = 70 \text{ }^{\circ}\text{C}$, Äquivalentmolenbruch der Harzkomponente $x_{aq} = 0,52$).

Aus dieser Abhängigkeit können folgende grundlegende Erkenntnisse abgeleitet werden:

- ◆ Der Volumenausdehnungskoeffizient wird nur geringfügig durch die chemische Reaktion des Epoxidharz-Systems beeinflusst.
- ◆ Die wesentliche Änderung des Volumenausdehnungskoeffizienten beruht auf der Änderung des physikalischen Zustandes der Probe.
- ◆ Die am Ende der Reaktion entstandenen Bindungen haben den größten Einfluß auf die Änderung des physikalischen Zustandes und damit auch auf die Abnahme des Volumenausdehnungskoeffizienten des Epoxidharz-Systems.
- ◆ Das freie Volumen nimmt - wie auch der Volumenausdehnungskoeffizient des Epoxidharz-Systems - während der Verglasung stark ab. Daher sollte der Volumenausdehnungskoeffizient durch das freie Volumen des Epoxidharz-Systems zu beschreiben sein.

Außerdem wurden zeitaufgelöste Volumenausdehnungskoeffizienten des Epoxidharz-Systems für verschiedene Härtungstemperaturen bestimmt. Sämtliche Kurven zeigen die gleichen Verläufe. Da der Standardfehler zur Bestimmung des Volumenausdehnungskoeffizienten der Epoxidharz-Systeme im Bereich von 15% liegt, ist ein Vergleich der Werte untereinander nicht sinnvoll. Mit einer verbesserten Proben temperierung und der Verwendung von Präzisionsküvetten sollte es jedoch mit dieser Methode möglich sein, die exakten Werte der zeitaufgelösten Volumenausdehnungskoeffizienten von Epoxidharz-Systemen zu bestimmen.

5.8 Variation der molaren Anteile der Harz- und Härterkomponente

Das Verhältnis der Anzahl von Epoxidgruppen zur Anzahl von Säureanhydridgruppen eines Epoxidharz-Systems beeinflusst erheblich die Vernetzungsdichte und somit die mechanischen Eigenschaften des gehärteten Systems [4]. Auf der einen Seite wird die Vernetzungsdichte durch Variation des molaren Verhältnisses der Harz- und Härterkomponente verändert, auf der anderen Seite tritt bei einem molaren Überschuß der Harzkomponente eine zweite Reaktion - die Etherbildung von Harzmolekülen - auf, die ebenfalls Einfluß auf die mechanischen Eigenschaften hat. In den folgenden Abschnitten werden die Reaktionen der Ester- und Etherbildung in Abhängigkeit vom Äquivalentmolenbruch der Harzkomponente untersucht. Des weiteren werden die Beiträge der Reaktionsschwindung der Ester- und Etherbildung mit kalorimetrischen und dynamisch-mechanischen Ergebnissen verglichen.

5.8.1 Infrarotspektroskopie

In diesem Abschnitt wird die Reaktion des Epoxidharz-Systems mit einem Äquivalentmolenbruch der Harzkomponente von $x_{\text{eq}} = 0,67$ mit der FT-IR-Spektroskopie untersucht. Die Auswertung der Spektren erfolgt analog zu Abschnitt 5.1 und 5.2. Die Ergebnisse entsprechen weitestgehend denen in Abschnitt 5.1 und 5.2. Aus ihnen ist folgendes zu entnehmen:

- ◆ Die Lagen der charakteristischen Schwingungsbanden des Epoxidharz-Systems mit einem Äquivalentmolenbruch der Harzkomponente von 0,67 unterscheiden sich nicht von denen des Epoxidharz-Systems mit einem stöchiometrischen Verhältnis. Lediglich die Intensitäten der einzelnen Schwingungsbanden haben sich entsprechend den Anteilen der Harz- und Härterkomponenten zueinander verändert.
- ◆ Es tritt ein isosbestischer Punkt bei $\nu = 1760 \text{ cm}^{-1}$ auf. Daraus ist zu schließen, daß die Reaktion ebenfalls als Stufenreaktion abläuft, bei der alternierend Harz- und Härterkomponenten in das Netzwerk eingebaut werden.
- ◆ Die zeitlichen Verläufe der Stufenreaktionen des Epoxidharz-Systems sind für beide Äquivalentmolenbrüche ($x_{\text{eq}} = 0,52$ und $x_{\text{eq}} = 0,67$) etwa gleich. Beim System mit Harzüberschuß schließt sich jedoch an die Esterbildung noch zusätzlich die Etherbildung an.

Dieser Reaktionswechsel ist in *Abb. 5.39*, in der die Umsätze der Harz- und Härterkomponente des Epoxidharz-Systems mit einem Äquivalentmolenbruch der Harzkomponente von 0,67 für verschiedene Zeiten während der Härtung dargestellt sind, zu erkennen. Das Diagramm ist in zwei Bereiche gegliedert. Im ersten Bereich nehmen die Konzentrationen des nicht umgesetzten Säureanhydrids und Epoxids entsprechend einer alternierenden Stufenreaktion ab, bis das Säureanhydrid vollständig umgesetzt ist. Zu diesem Zeitpunkt ist etwas weniger als die Hälfte des Epoxids umgesetzt worden. Wird der Äquivalentmolenbruch der Harzkomponente berücksichtigt, bedeutet dies, daß im Bereich I die Harzkomponente mit der Härterkomponente im Verhältnis von 1:1 reagiert. Daher kann eine Homopolymerisation des Epoxids im Bereich I vernachlässigt werden. Im Bereich II reagieren ausschließlich Epoxide miteinander, da das Säureanhydrid verbraucht ist. Der Endumsatz der Harzkomponente liegt bei 86%.

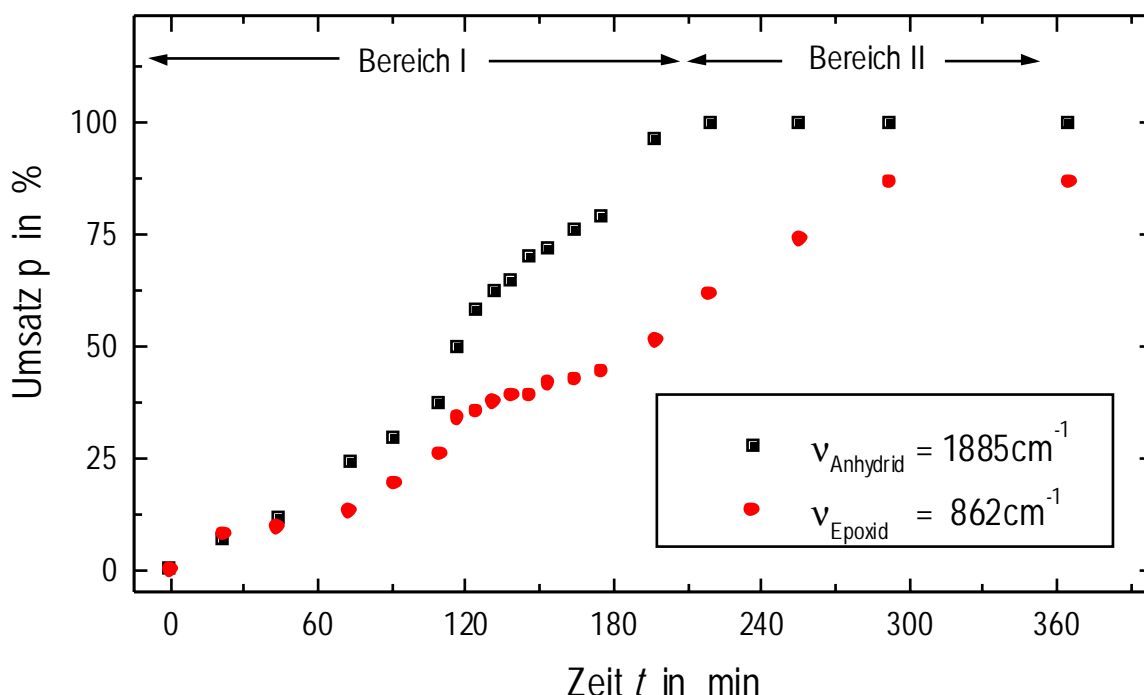


Abb. 5.39: IR-spektroskopisch bestimmte Umsätze der Reaktion von Hexahydrophthalsäureanhydrid und Bisphenol A Diglycidylether des Systems DGEBA/HHPA/2,4-EMI im Verhältnis 220 g : 100 g : 1,2 g (Härtungstemperatur $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$; Äquivalentmolenbruch der Harzkomponente $x_{aq} = 0,67$).

5.8.2 Differenzkalorimetrie

In der oberen Hälfte von Abb. 5.40 sind die Verläufe der normierten Wärmestromkurven des Epoxidharz-Systems mit Harzüberschuß für drei verschiedene Äquivalentmolenbrüche der Harzkomponente dargestellt. Es sind deutlich die Bereiche der Ester- und Etherbildung zu unterscheiden. Beim Vergleich der maximalen Wärmeströme der Esterbildung fällt auf, daß mit zunehmendem Äquivalentmolenbruch der Harzkomponente der maximale Wärmestrom abnimmt, während der maximale Wärmestrom der Etherbildung steigt. Dies ist auf die unterschiedlichen Verhältnisse der Komponenten im System zurückzuführen. Die überlagerten Wärmestromkurven der Esterbildung und der Etherbildung können mit einer Gaußanalyse voneinander getrennt werden. Aus diesen Kurven wurden die Umsätze entsprechend Abschnitt 4.1 bestimmt. Sie sind in der unteren Hälfte von Abb. 5.40 dargestellt. Die Endumsätze der Esterbildung liegen jeweils bei 100%. Sie sind vom Äquivalentmolenbruch der Harzkomponente des Systems unabhängig. Die Endumsätze der Etherbildung liegen im

5.8 Variation der molaren Anteile der Harz- und Härterkomponente

Bereich von 85%. Dies entspricht den Ergebnissen der FT-IR-Spektroskopie. Da der Fehler bei der Bestimmung der Endumsätze im Bereich von etwa 5% liegt, kann nicht entschieden werden, ob der Endumsatz der Etherbildung vom Äquivalentmolenbruch der Harzkomponente des Systems abhängig ist.

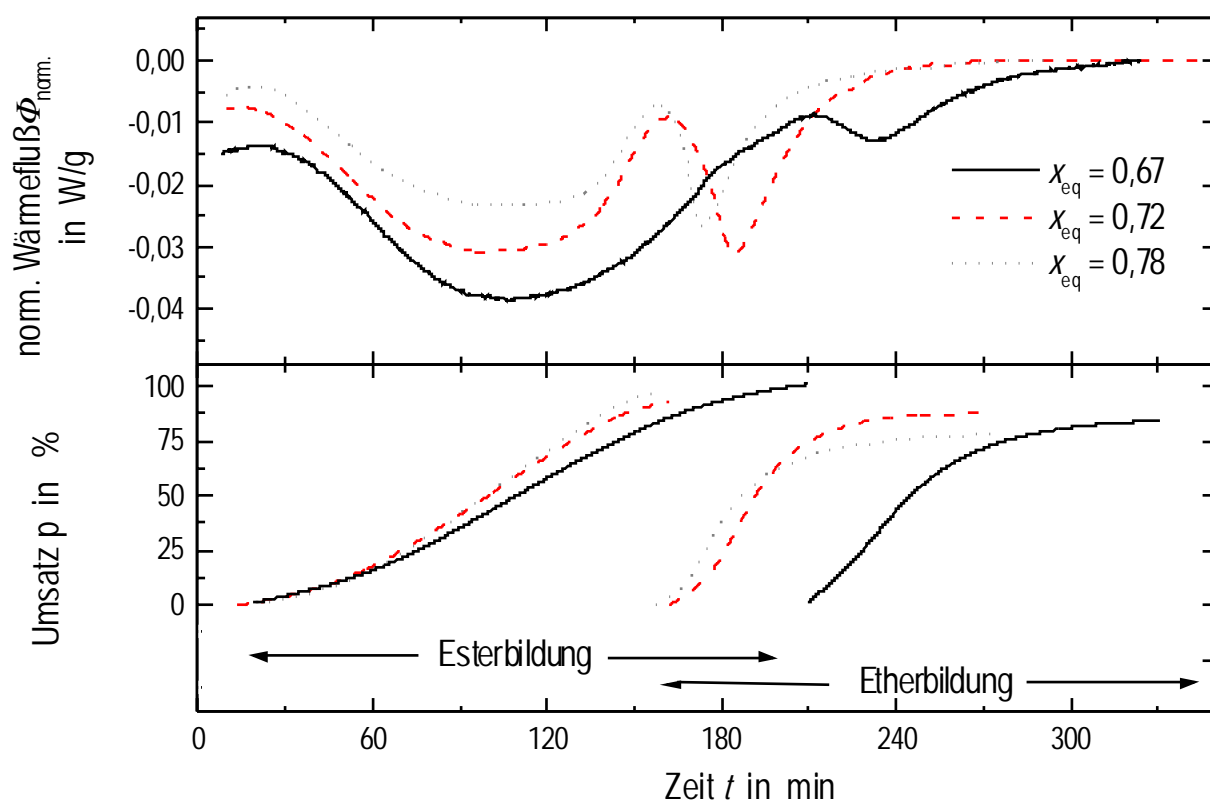


Abb. 5.40: Normierte Wärmeströme und Umsätze des Epoxidharz-Systems DGEBA/HHPA/2,4-EMI im Verhältnis $x \text{ g} : 100 \text{ g} : 1,2 \text{ g}$ für verschiedene Äquivalentmolenbrüche x_{eq} der Harzkomponente (Härtungstemperatur $T = 80 \text{ }^{\circ}\text{C}$).

Wie im vorherigen Abschnitt bereits beschrieben wurde, beginnt die Etherbildung erst, nachdem die Esterbildung vollständig abgeschlossen ist. Dieses Verhalten wurde auch in der Literatur erwähnt [137]. Dort wird gezeigt, daß diese Aussage gültig ist, obwohl die Geschwindigkeit der Esterbildung langsamer ist als die der Etherbildung. Abb. 5.40 zeigt

außerdem eine Zunahme der Geschwindigkeit der Gesamtreaktion mit zunehmendem Äquivalentmolenbruch der Harzkomponente. Dies wird in Anlehnung an die Literaturergebnisse auf den größer werdenden Anteil der Etherbildung zurückgeführt [137]. Es ist anzunehmen, daß die Zunahme der Geschwindigkeit der Reaktion durch zusätzliche Alkoholgruppen der Harzkomponente verursacht wird. Diese Annahme konnte bis jetzt jedoch nicht bestätigt werden.

Die Verläufe der normierten Wärmeströme und der Umsätze des Epoxidharz-Systems mit Härterunterschuß entsprechen dem Verlauf des Epoxidharz-System mit einem Äquivalentmolenbruch der Harzkomponente von 0,52. Sie sind daher nicht dargestellt. Ihre Abhängigkeit vom Härteranteil wird in Abb. 5.48 und 5.49 anhand von Schwindungsmessungen diskutiert. Eine Reaktion von Härtermolekülen miteinander wurde nicht nachgewiesen.

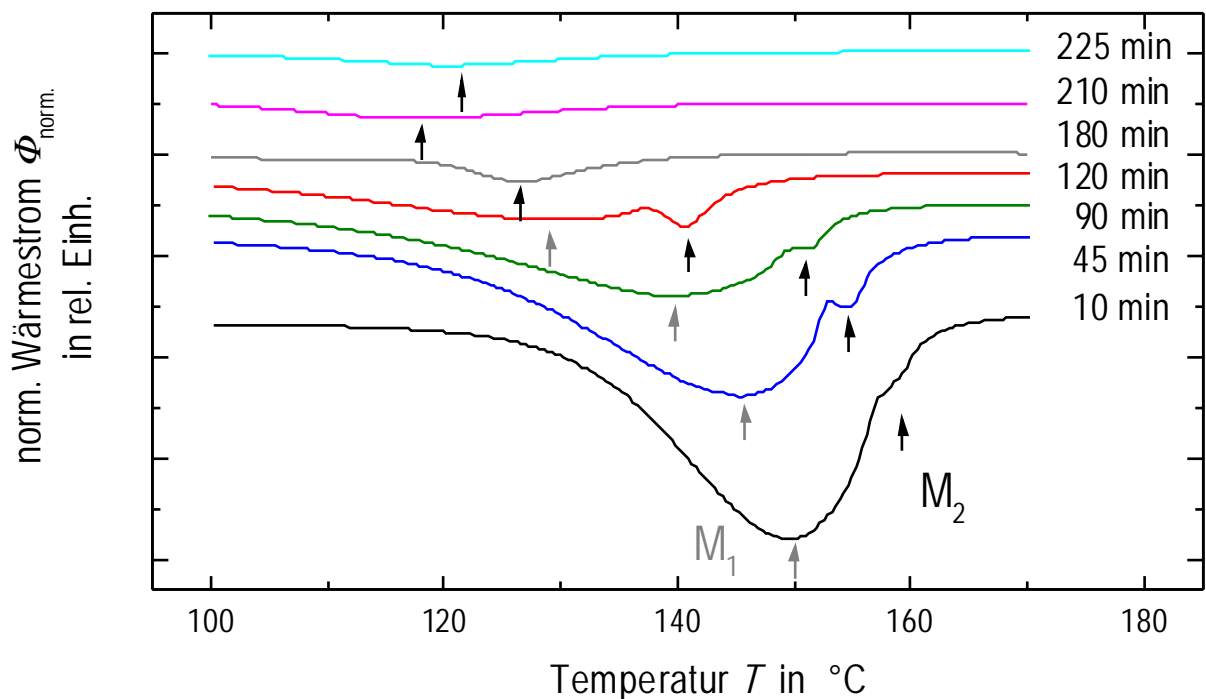


Abb. 5.41: Normierte Wärmeströme des partiell gehärteten Epoxidharz-Systems DGEBA/HHPA/2,4-EMI im Verhältnis 220 g : 100 g : 1,2 g als Funktion der Härtungstemperatur (Äquivalentmolenbruch der Harzkomponente $x_{\text{eq}} = 0,67$). Die Proben wurden zuvor isotherm bei 80 $^{\circ}\text{C}$ mit verschiedenen Zeiten gehärtet und anschließend mit einer Kühlrate $\beta = 60 \text{ K/min}$ auf $-60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Die normierten Wärmeströme sind mit einer Heizrate von 20 K/min aufgenommen.

Um die zeitliche Entwicklung der Ester- und Etherbildung eines Epoxidharz-Systems mit Harzüberschuß ($x_{eq} = 0,67$) mit der Kalorimetrie zeigen zu können, sind in *Abb. 5.41* nichtisotherme Messungen von zuvor isotherm gehärteten Proben dargestellt. Dazu wurden die Epoxidharz-Systeme unmittelbar nach der isothermen Härtung mit einer Kühlrate von 60 K/min auf -60 °C gekühlt und anschließend mit einer Heizrate von 20 K/min vollständig gehärtet. Zur Übersicht wurden die einzelnen Wärmeströme auf der Y-Achse verschoben. Man erkennt, daß zuerst der maximale Wärmestrom der Esterbildung (erstes Maximum M_1) mit zunehmender isothermer Härtungszeit abnimmt und im Anschluß daran der maximale Wärmestrom der Etherbildung (zweites Maximum M_2) kleiner wird.

In *Abb. 5.42* sind die Temperaturen, bei denen die Reaktionswärme der Esterbildung M_1 und Etherbildung M_2 maximal ist, als Funktion der isothermen Härtungszeit aufgetragen. Das

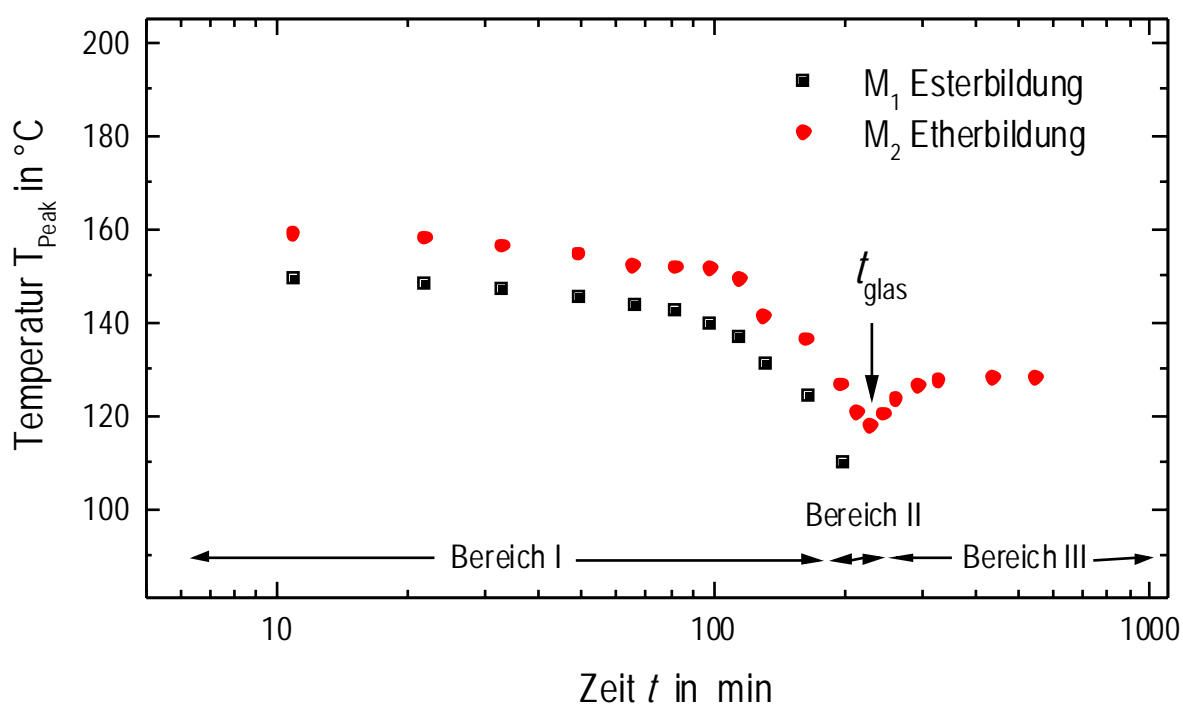


Abb. 5.42: Temperaturen der maximalen Reaktionsenthalpie der Esterbildung M_1 und Etherbildung M_2 des Epoxidharz-Systems DGEBA/HHPA/2,4-EMI im Verhältnis 220 g : 100 g : 1,2 g in Abhängigkeit von der isothermen Reaktionszeit (Äquivalentmolenbruch der Harzkomponente $x_{eq} = 0,67$). Die Werte für M_1 und M_2 wurden entsprechend *Abb. 5.41* bestimmt.

Diagramm ist in drei Bereiche gegliedert. Im ersten Bereich sind beide Maxima M_1 und M_2 vorhanden. Die Temperatur der Maxima nimmt mit zunehmender Reaktionszeit ab, bis das Maximum M_1 verschwunden ist. Zu diesem Zeitpunkt erreicht die Esterbildung den vollständigen Umsatz. Im zweiten Bereich ist nur noch das Maximum M_2 der Etherbildung zu erkennen. Die Temperatur des Maximums M_2 nimmt weiter mit der Reaktionszeit auf einen Minimalwert ab (Bereich II). Anschließend ist ein Temperaturanstieg von ca. 10 °C zu beobachten (Bereich III). Der Verlauf der Temperaturen der beiden Maxima kann durch kinetische und diffusionskontrollierte Prozesse während der Härtung erklärt werden. Es wird angenommen, daß der Temperaturabfall der beiden Maxima in den ersten beiden Bereichen auf die autokatalytischen Reaktion und eine Konzentrationszunahme an wirksamem Beschleuniger zurückzuführen ist. Durchläuft die Glasübergangstemperatur der Probe die Härtungstemperatur, verglast das System, und die Reaktion verläuft von jetzt an vollständig diffusionskontrolliert. Mit zunehmendem Umsatz nimmt der Abstand nicht umgesetzter funktioneller Gruppen zueinander zu. Aufgrund dieser Faktoren steigt die Temperatur des Maximums M_2 der Etherbildung nach der Verglasung des Systems wieder an.

In *Abb. 5.43* ist der zeitliche Verlauf der Glasübergangstemperatur des Epoxidharz-Systems mit einem Äquivalentmolenbruch der Harzkomponente von 0,67 während der isothermen Härtung bei 80 °C dargestellt. Ihre Bestimmung erfolgte aus den in *Abb. 5.41* gezeigten nichtisothermen Wärmestromkurven. Man erkennt, daß die Glasübergangstemperatur des Epoxidharz-Systems mit zunehmender Reaktionszeit zunimmt. Auch der Verlauf der Glasübergangstemperatur des Epoxidharz-Systems zeigt die beiden Prozesse der Ester- und Etherbildung, die gut durch die Bildung eines Plateaus der Glasübergangstemperatur im Bereich von 105 min bis 115 min zu erkennen sind. Weiterhin sieht man an dem Anfangswert der Glasübergangstemperatur des Systems, daß durch eine Zunahme des Äquivalentmolenbruches der Harzkomponente die Glasübergangstemperatur von -50 °C ($x_{eq} = 0,52$, siehe Abschnitt 5.3.5) auf -42 °C ($x_{eq} = 0,67$) ansteigt. Die Glasübergangstemperatur des gehärteten Systems ($x_{eq} = 0,67$) liegt, wie schon in Abschnitt 5.3.5 beobachtet, ungefähr 15 °C über der Härtungstemperatur.

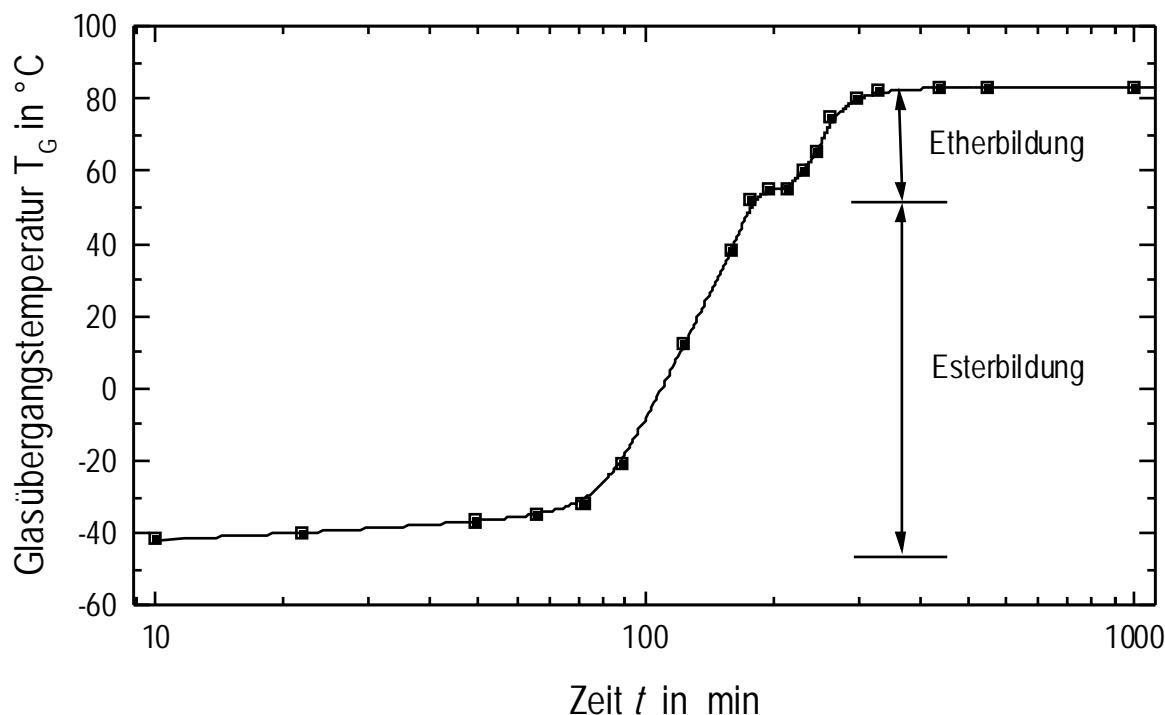


Abb. 5.43: Zeitlicher Verlauf der Glasübergangstemperatur des Epoxidharz-Systems DGEBA/HHPA/2,4-EMI im Verhältnis 220 g : 100 g : 1,2 g für eine Härtungstemperatur $T = 80\text{ °C}$ (Äquivalentmolenbruch der Harzkomponente $x_{aq} = 0,67$).

In Abb. 5.44 sind die Glasübergangstemperaturen des partiell und des vollständig gehärteten Epoxidharz-Systems für unterschiedliche Äquivalentmolenbrüche der Harzkomponente von 0 bis 1 dargestellt. Für bei 80 °C gehärtete und für vollständig gehärtete Proben gilt, daß die höchste Glasübergangstemperatur für Äquivalentmolenbrüche der Harzkomponente im Bereich von 0,5 bis 0,55 erhalten wird.

Da der Zusammenhang zwischen der Glasübergangstemperatur und dem Verhältnis der Harz- und Härterkomponente vom Epoxidharz-System abhängt, muß dieser Zusammenhang für jedes System neu bestimmt werden [4]. Eine möglichst hohe Glasübergangstemperatur ist im technischen Einsatz von großer Bedeutung. Für dieses System gilt unter Berücksichtigung der Ergebnisse zur Nachhärtung aus Abschnitt 5.3.7, daß die höchste Glasübergangstemperatur für einen Äquivalentmolenbruch der Harzkomponente von 0,5 erhalten wird, wenn zunächst mit

einer möglichst niedrigen Temperatur partiell und anschließend durch eine Heizrate bis zum vollständigen Umsatz gehärtet wird.

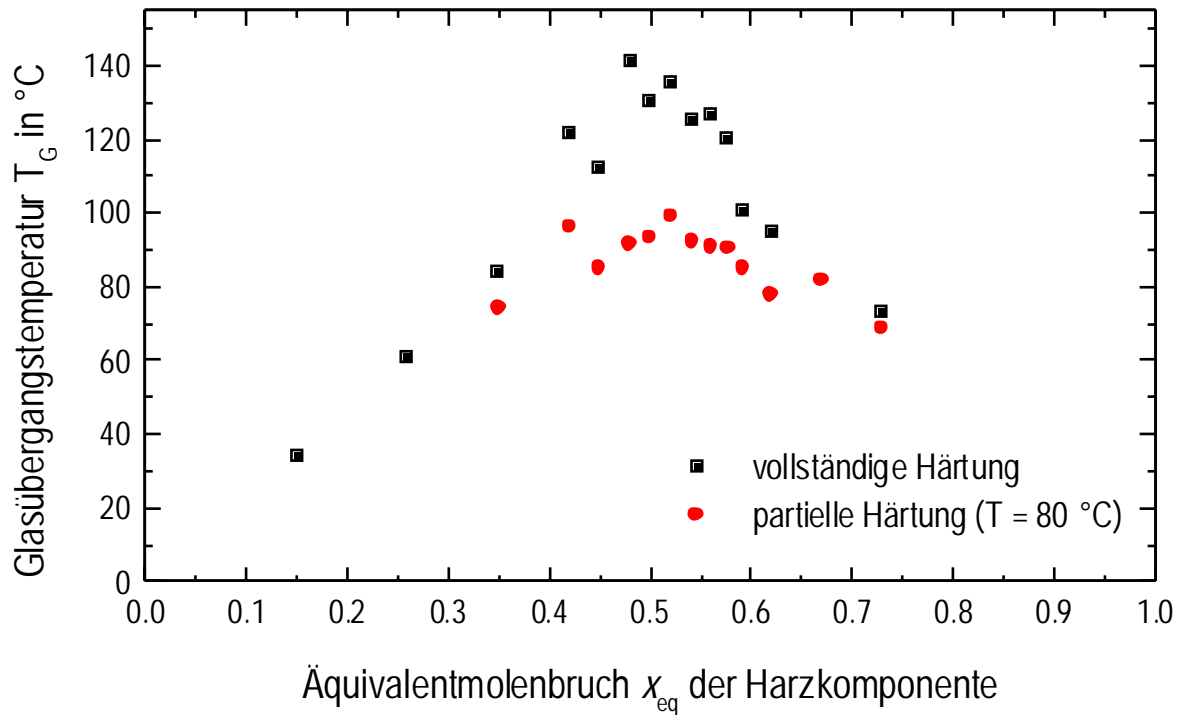


Abb. 5.44: Kalorimetrisch bestimmte Glasübergangstemperaturen des bei 80 °C partiell gehärteten und des vollständig gehärteten Epoxidharz-Systems DGEBA/HHPA/2,4-EMI im Verhältnis $x_g : 100\text{ g} : 1,2\text{ g}$ für unterschiedliche Äquivalentmolenbrüche der Harzkomponente (die vollständige Härtung und Bestimmung der Glasübergangstemperaturen erfolgte mit einer Heizrate von 20 K/min).

5.8.3 Dynamisch-mechanische Analyse

Die Abb. 5.45 und 5.46 zeigen den Einfluß des Äquivalentmolenbruches (ober- und unterhalb von $x_{eq} = 0,52$) der Harzkomponente des Epoxidharz-Systems auf das mechanische Verhalten. Für diese Messungen wurden die jeweiligen Systeme bei 80 °C 24 h isotherm gehärtet und anschließend bei 160 °C 30 min bis zum vollständigen Umsatz nachgehärtet. Die Werte für den Speichermodul G' im Glaszustand liegen bei etwa 1 GPa.

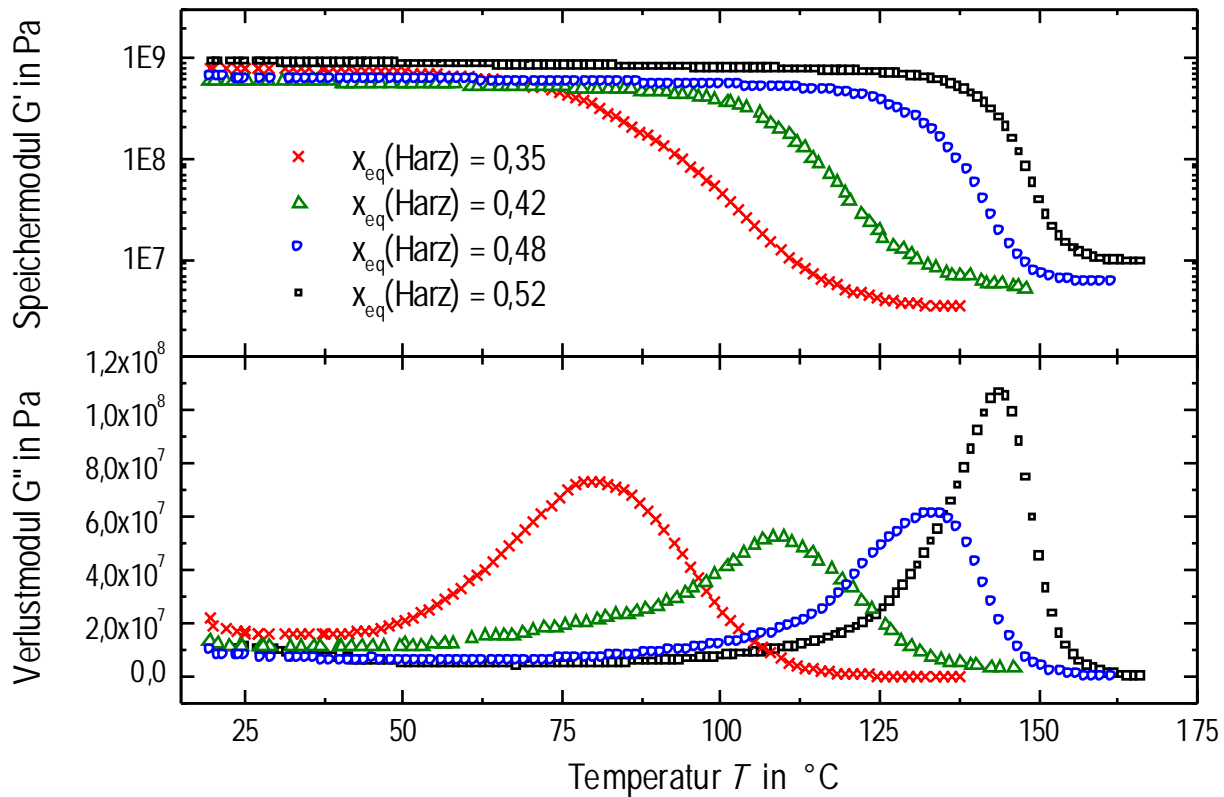


Abb. 5.45: Speicher- und Verlustanteil G' und G'' des komplexen Schubmoduls des Epoxidharz-Systems DGEBA/HHPA/2,4-EMI im Verhältnis $x\text{ g} : 100\text{ g} : 1,2\text{ g}$ in Abhängigkeit vom Äquivalentmolenbruch der Harzkomponente (Härtungstemperaturen: $T = 80\text{ °C}$ für 24 h, dann $T = 160\text{ °C}$ für 30 min; Heizrate $\beta = 1\text{ K/min}$, Frequenz $f = 1\text{ Hz}$) [123].

Die Speichermodule im kautschukelastischen Zustand (50 °C oberhalb der Glasübergangstemperatur) liegen für sämtliche Äquivalentmolenbrüche der Harzkomponente des Systems im Bereich von $0,1$ bis 10 MPa . Das Epoxidharz-System mit einem Äquivalentmolenbruch der Harzkomponente von $0,52$ besitzt den höchsten Speichermodul im kautschukelastischen Zustand von 10 MPa . Ausgehend von diesem Verhältnis von Harz- zu Härterkomponente nehmen die Speichermodule im kautschukelastischen Zustand mit zunehmendem bzw. abnehmendem Äquivalentmolenbruch der Harzkomponente ab. Die Werte der Glasübergangstemperaturen, die aus den Maxima der Verlustanteile des Schubmoduls

bestimmt wurden, stimmen mit den kalorimetrischen Glasübergangstemperaturen in Abb. 5.44 überein.

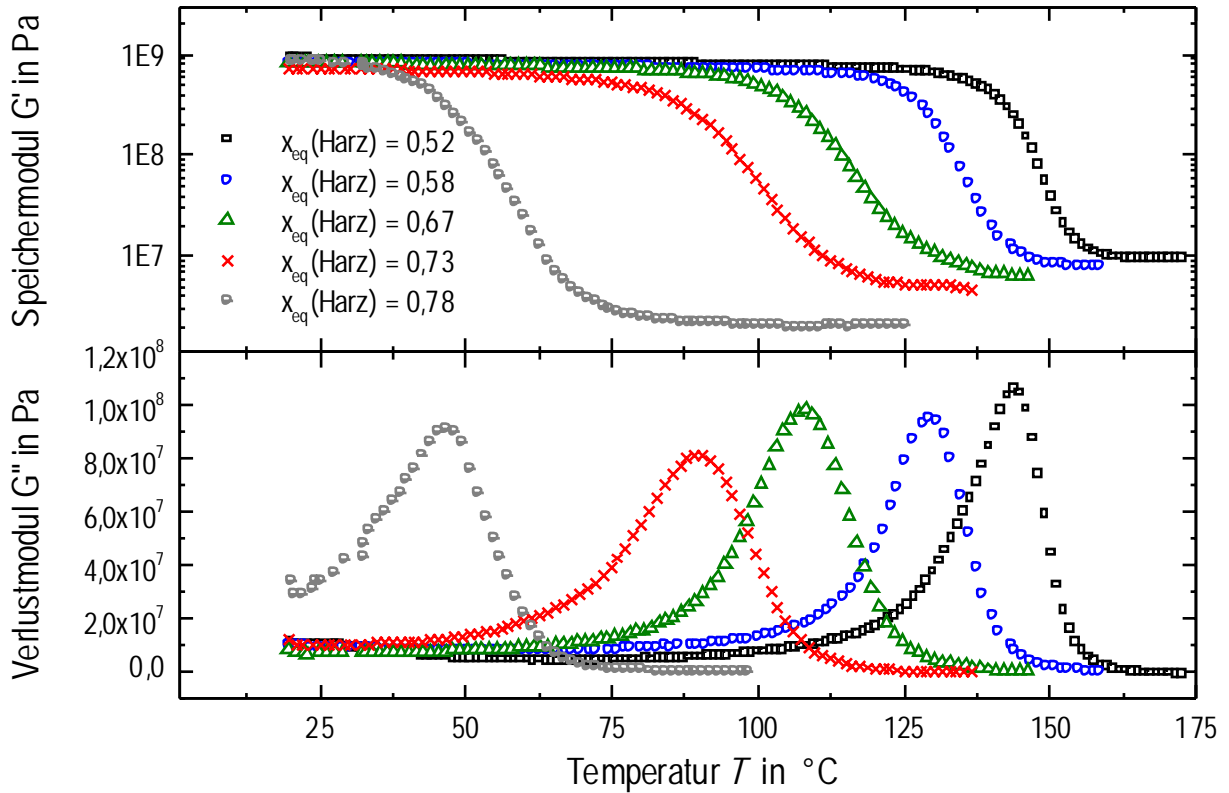


Abb. 5.46: Speicher- und Verlustanteil G' und G'' des komplexen Schubmoduls des Epoxidharz-Systems DGEBA/HHPA/2,4-EMI im Verhältnis x g : 100 g : 1,2 g in Abhängigkeit vom Äquivalentmolenbruch der Harzkomponente (Härtungstemperaturen: $T = 80$ °C für 24 h, dann $T = 160$ °C für 30 min; Heizrate $\beta = 1$ K/min, Frequenz $f = 1$ Hz) [123].

Der Zusammenhang zwischen dem Speichermodul im kautschukelastischen Zustand eines Epoxidharz-Systems und seiner Netzwerkdicke wird mit Hilfe der Theorie der Gummielastizität abgeleitet [127]:

$$G' = \frac{R \cdot T \cdot \rho}{\overline{M}} \quad (5.17)$$

5.8 Variation der molaren Anteile der Harz- und Härterkomponente

R ist die Gaskonstante, ρ die Polymerdichte und \bar{M} die zahlenmittlere Molmasse eines Kettensegmentes zwischen zwei Verknüpfungsstellen. Das Produkt $\rho \cdot \bar{M}$ ist dann ein Maß für die Netzwerkdicke einer Probe.

In Abb. 5.47 sind die Speichermodule G' und die nach Gleichung (5.17) bestimmten zahlenmittleren Molmassen \bar{M} zwischen zwei Verknüpfungsstellen des Netzwerkes für verschiedene Äquivalentmolenbrüche der Harzkomponente des Epoxidharz-Systems dargestellt. Zur Berechnung dieser zahlenmittleren Molmassen wurden die Speichermodule im kautschukelastischen

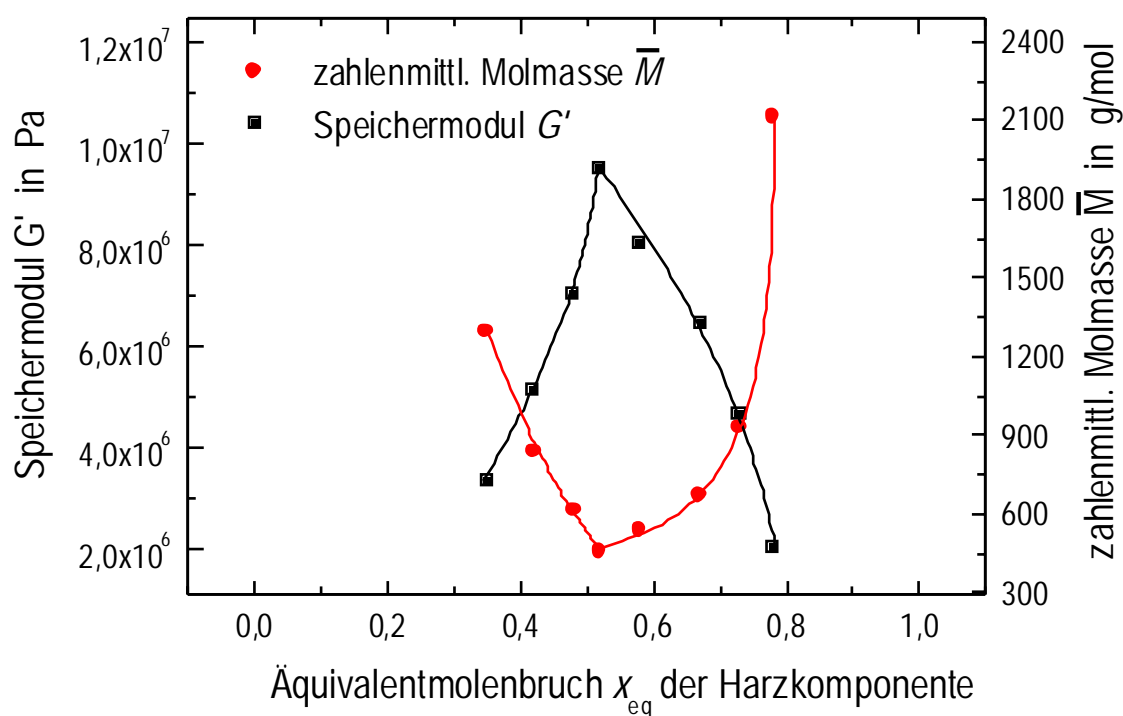


Abb. 5.47: Speicheranteil des komplexen Schubmoduls im kautschukelastischen Zustand und zahlenmittlere Molmasse zwischen zwei Verknüpfungsstellen des Epoxidharz-Systems DGEBA/HHPA/2,4-EMI im Verhältnis x g : 100 g : 1,2 g in Abhängigkeit vom Äquivalentmolenbruch der Harzkomponente (Härtungstemperaturen: $T = 80$ °C für 24 h, dann $T = 160$ °C für 30 min; Heizrate $\beta = 1$ K/min, Frequenz $f = 1$ Hz).

Zustand 50 °C oberhalb der Glasübergangstemperatur bestimmt. Man erkennt deutlich, daß die Abnahme der Speichermodule G' für Systeme mit Harzüberschuß geringer ist als für Systeme mit einem Überschuß an Härter. Diese Abhängigkeit ist nicht überraschend, da bei Harzüberschuß nach Beendigung der Esterbildung die Etherbildung zu einem weiteren Anstieg der Netzwerkdicke beiträgt, während bei Härterüberschuß nach Beendigung der Esterbildung keine Reaktion von Härtermolekülen miteinander stattfindet. Der Verlauf der zahlenmittleren Molmassen zwischen zwei Verknüpfungsstellen des Epoxidharz-Systems ist umgekehrt proportional zum Verlauf der Speichermodule. Aus dem steileren Anstieg der zahlenmittleren Molmasse zwischen zwei Verknüpfungsstellen des Netzwerkes bei Harzüberschuß ist also zu schließen, daß die Etherbildung zu einer geringeren Netzwerkdicke beiträgt als die Esterbildung. Es ist jedoch zu bedenken, daß bei Härterüberschuß Teile der Härterkomponente nach der Reaktion nicht umgesetzt im Netzwerk vorliegen. Somit stellen die zahlenmittleren Molmassen zwischen zwei Verknüpfungsstellen des Netzwerkes in diesem Fall eher ein Maß für den Anteil nicht umgesetzter Härterkomponente dar. Ein Vergleich der in dieser Arbeit bestimmten zahlenmittleren Molmassen zwischen zwei Verknüpfungsstellen des Netzwerkes mit Literaturwerten von anderen Epoxidharz-Systemen zeigt Übereinstimmung und bestätigt die korrekte Bestimmung der Speichermodule des Epoxidharz-Systems im kautschukelastischen Zustand [128].

5.8.4 Zeitaufgelöste Reaktionsschwindung

In den *Abb. 5.48* und *5.49* sind die zeitaufgelösten Reaktionsschwindungswerte des Epoxidharz-Systems für verschiedene Äquivalentmolenbrüche der Harzkomponente bei 80 °C Härtungstemperatur aufgetragen. Man erkennt in *Abb. 5.48*, daß die Verläufe der Reaktionsschwindung des Epoxidharz-Systems mit wachsendem Härteranteil zu längeren Zeiten verschoben sind, obwohl die Beschleunigerkonzentration mit zunehmendem Härteranteil ansteigt. Eine Zunahme des Harzüberschusses wirkt sich, wie in *Abb. 5.49* zu erkennen ist, auf die zeitlichen Verläufe der Reaktionsschwindung entgegengesetzt aus. Dieses zunächst ungewöhnliche Verhalten wird durch kalorimetrische Messungen bestätigt (siehe *Abb. 5.40*). Offensichtlich werden die Reaktionsgeschwindigkeiten der Ester- und Etherbildung nicht nur durch den Beschleunigeranteil, sondern auch durch das Verhältnis von Harz- und Härterkomponente beeinflusst. Es wird angenommen, daß der beschleunigende Effekt bei Zunahme des Harzüberschusses durch zusätzliche, mit der Harzkomponente eingebrachte Alkoholgruppen verursacht wird (vergleiche hierzu Text zu *Abb. 5.40*). Diese Annahme stützt

5.8 Variation der molaren Anteile der Harz- und Härterkomponente

sich auf die Tatsache, daß Alkohole auf die saure Härtung von Epoxidharzen beschleunigend wirken [4]. Es ist jedoch auch denkbar, dieser Einfluß nicht durch die Alkoholgruppe am Harz, sondern durch das Harz selbst hervorgerufen wird. Diese Vermutung wird in Arbeiten von Luston *et al.* [27] bestätigt (siehe Gleichung (5.6) in Abschnitt 5.3.3). Ein Vergleich der Reaktionsschwindungswerte des Epoxidharz-Systems mit unterschiedlichen Harz- zu Härteranteilen zeigt, daß bei Harzüberschuß zwei Prozesse zu erkennen sind, die Ester- und die Etherbildung. Bei Härterüberschuß kann nur ein Prozeß, nämlich die Esterbildung beobachtet werden. Des weiteren fällt auf, daß die Endwerte der Reaktionsschwindung mit zunehmendem Harz- und Härterüberschuß erwartungsgemäß abnehmen.

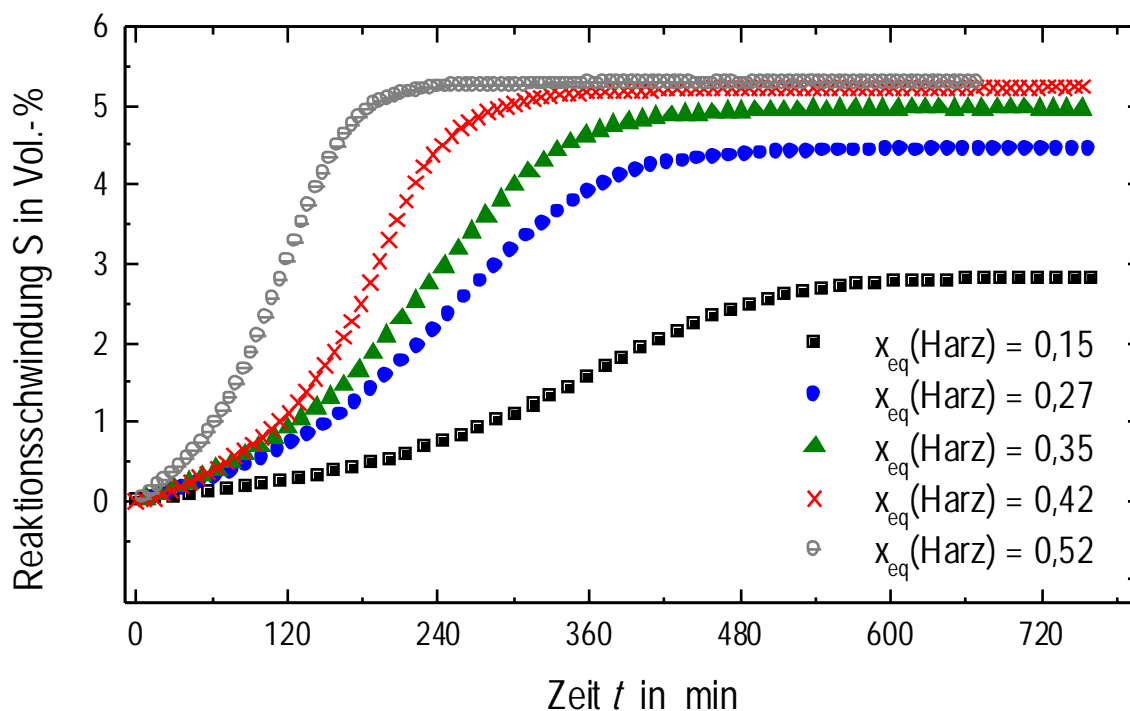


Abb. 5.48: Reaktionsschwindung des Epoxidharz-Systems DGEBA/HHPA/2,4-EMI im Verhältnis $x_g : 100\text{ g} : 1,2\text{ g}$ als Funktion der Zeit für verschiedene Äquivalentmolenbrüche der Harzkomponente bei Härterüberschuß (Härtungstemperatur $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Abb. 5.50 zeigt die Abhängigkeit der Reaktionsschwindungswerte der Ester- und der Etherbildung des Epoxidharz-Systems vom Äquivalentmolenbruch der Harzkomponente. Die

Gesamtreaktionsschwindung des Epoxidharz-Systems besteht bei Harzüberschuß aus den Schwindungsbeiträgen der Ester- und Etherbildung und bei Härterüberschuß nur aus der Reaktionsschwindung der Esterbildung. Die größte Gesamtreaktionsschwindung liegt vor, wenn der Äquivalentmolenbruch der Harzkomponente 0,52 beträgt. Der dazugehörige Reaktionsschwindungswert beträgt 5,3 Vol.-%. Man erkennt, daß mit zunehmendem Härterüberschuß die Reaktionsschwindung der Esterbildung abnimmt. Da bei Härterüberschuß nach vollständigem Umsatz der Harzkomponente die Härterkomponente nicht mit sich selbst reagiert, nimmt die Gesamtreaktionsschwindung mit zunehmendem Anteil der Harzkomponente ab. Bei Harzüberschuß hängt der Reaktionsschwindungsbeitrag der Esterbildung vom Anteil der Härterkomponente ab. Der Schwindungsbeitrag der Etherbildung hängt hingegen vom Anteil der Harzkomponente ab, die nach Abschluß der Esterbildung noch vorhanden ist. Da bei gleichem Umsatz für Ester- und Etherbildung der

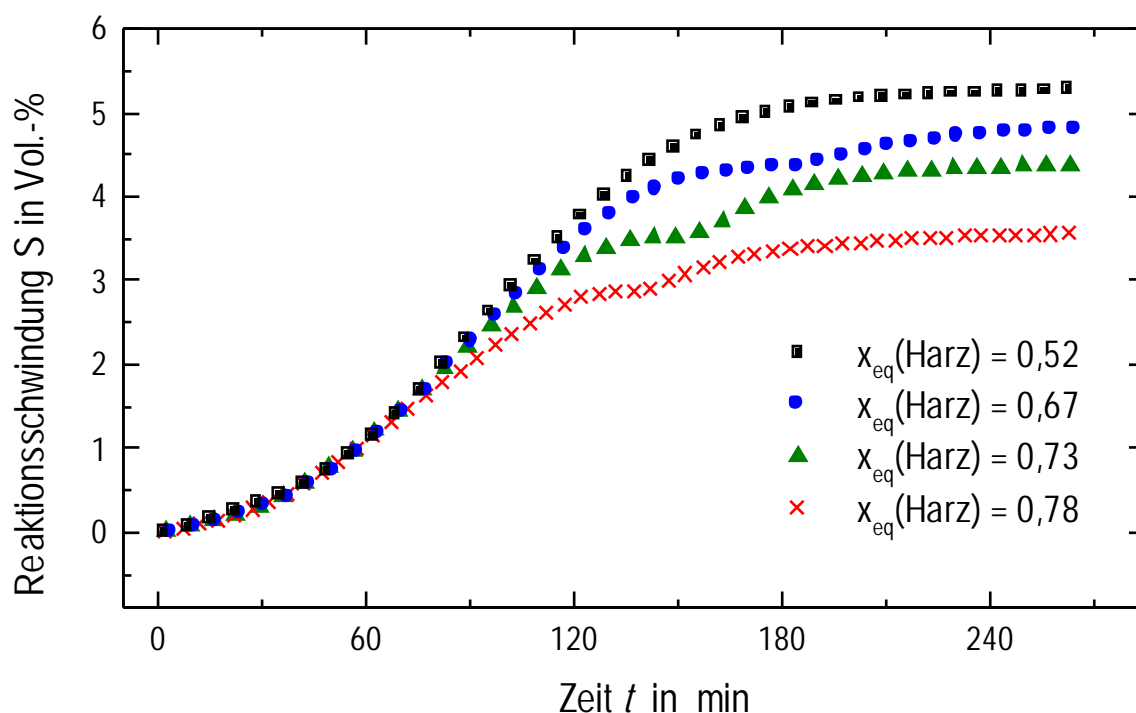


Abb. 5.49: Reaktionsschwindung des Epoxidharz-Systems DGEBA/HHPA/2,4-EMI im Verhältnis $x_g : 100\text{ g} : 1,2\text{ g}$ als Funktion der Zeit für verschiedene Äquivalentmolenbrüche der Harzkomponente bei Harzüberschuß (Härtungstemperatur $T = 80\text{ °C}$).

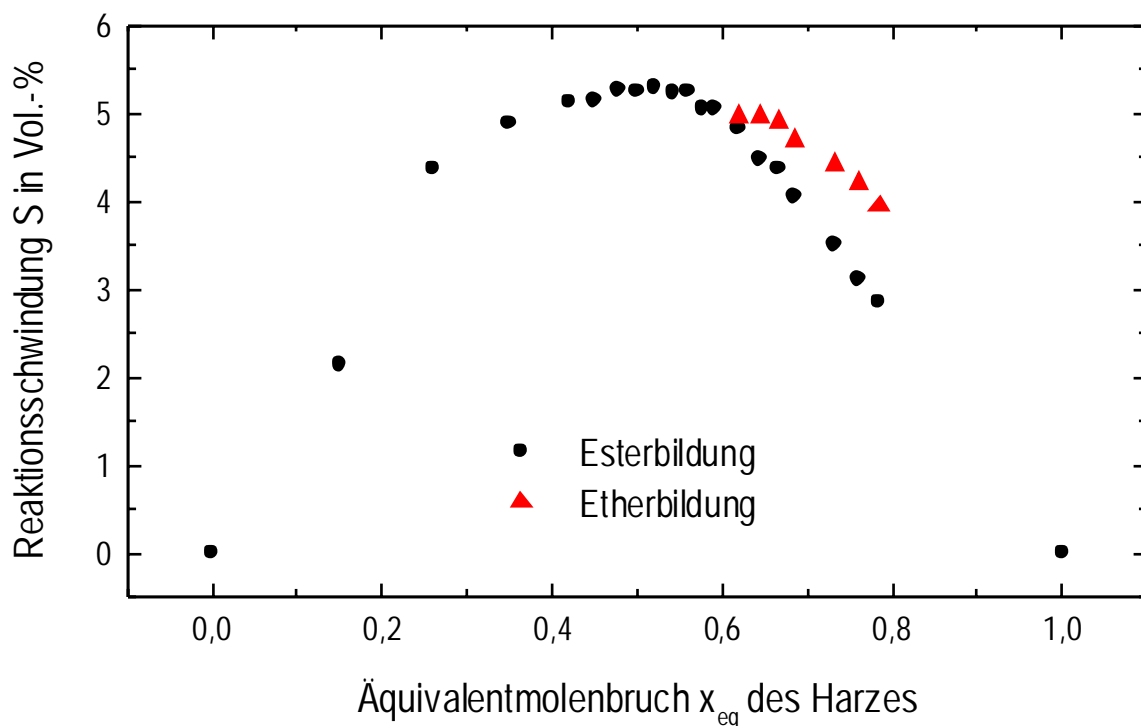


Abb. 5.50: Endwerte der Reaktionsschwindigkeit in Abhängigkeit vom Äquivalentmolenbruch der Harzkomponente des Epoxidharz-Systems DGEBA/HHPA/2,4-EMI im Verhältnis $x\text{ g} : 100\text{ g} : 1,2\text{ g}$ (Härtungstemperatur $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Schwindungsbeitrag der Etherbildung geringer ist als der der Esterbildung (siehe Abb. 5.51), nimmt die Gesamtvolumenreaktionsschwindigkeit bei zunehmendem Harzüberschuß ab. In Abb. 5.51 ist die Reaktionsschwindigkeit der Ester- und Etherbildung über den normierten Umsatz aufgetragen. Gewöhnlich wird der Volumenanteil einer Komponente am Volumen der Probe auf die Reaktionsschwindigkeit normiert. In diesem Fall wurden aber die Anteile der Ester- bzw. Etherbildung am Volumen der Probe auf den Umsatz normiert, um die Verläufe der Reaktionsschwindigkeiten der beiden Reaktionen deutlich zu machen. Man erkennt für beide Reaktionen ein lineares Verhalten. Von grundlegender Bedeutung ist, daß die Steigungen nicht vom Verhältnis der Harz- und Härterkomponente abhängen. Somit beeinflussen sich die beiden Reaktionen nicht. Ein Vergleich der Steigungen zeigt, daß die Steigung der Etherbildung ($m = 0,018$) deutlich geringer ist als die der Esterbildung ($m = 0,066$). Eine Gegenüberstellung dieses Ergebnisses mit dem Ergebnis aus Abb. 5.47 ist von großem Interesse. In Abb. 5.47

wurde gezeigt, daß die zahlenmittlere Molmasse zwischen zwei Verknüpfungsstellen im Netzwerk mit zunehmendem Harzüberschuß ebenfalls zunimmt.

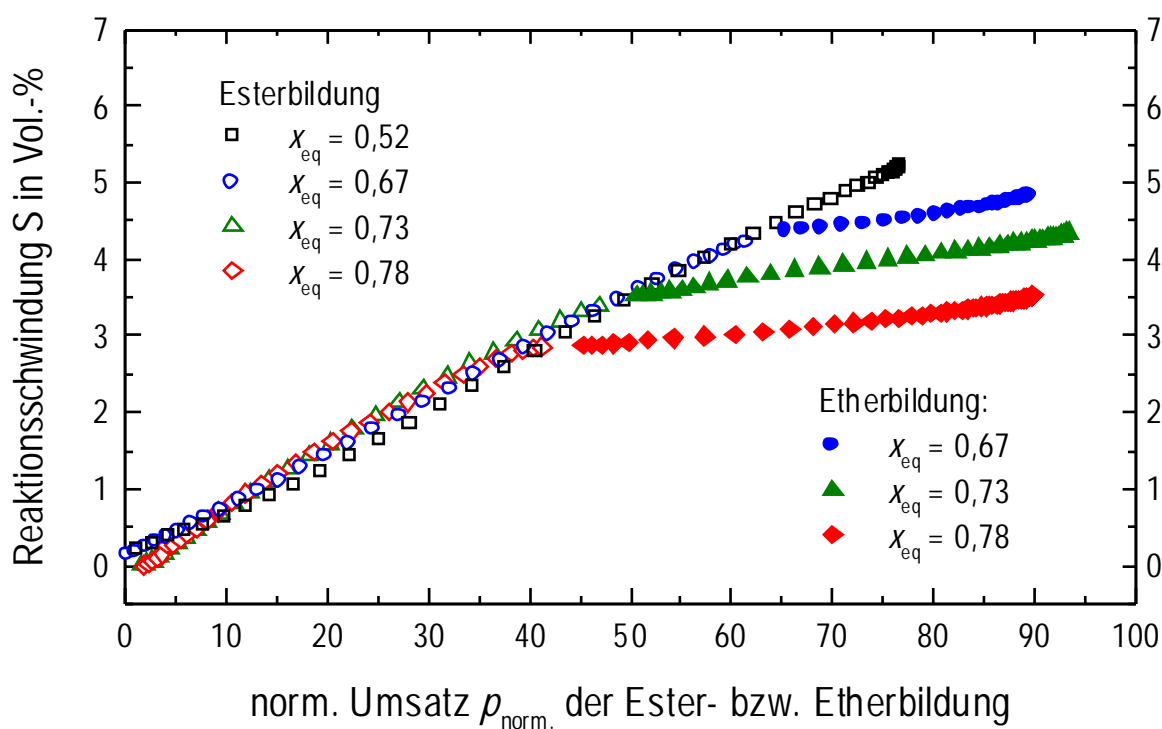


Abb. 5.51: Reaktionschwindigkeit der Ester- und Etherbildung in Abhängigkeit von den normierten Umsätzen der Ester- und Etherbildung für das Epoxidharz-System DGEBA/HHPA/2,4-EMI im Verhältnis x g : 100 g : 1,2 g für eine Härtungstemperatur von 80 °C. (Die Umsätze wurden auf den Volumenanteil der Ester- bzw. Etherbildung am Gesamtvolumen der Probe normiert. Die normierten Umsätze der Etherbildung wurden auf der x-Achse zum Endumsatz der Esterbildung verschoben).

Das heißt also, daß die zahlenmittlere Molmasse zwischen zwei Verknüpfungsstellen im Netzwerk mit zunehmendem Harzüberschuß zunimmt, während die Gesamtreaktionschwindigkeit abnimmt.

Weitere Untersuchungen müssen zeigen, ob ein vom gewählten System unabhängiger Zusammenhang zwischen der zahlenmittleren Molmasse zwischen zwei Verknüpfungsstellen eines Netzwerkes und der dazugehörigen Reaktionsschwindigkeit besteht.

6 Modifizierung der Molekülstruktur der Monomeren

In diesem Kapitel werden Zusammenhänge zwischen der molekularen Struktur der Reaktanden und dem Reaktionsschwindungsverhalten sowie der Glasübergangstemperatur der Epoxidharz-Systeme aufgezeigt. Hierzu wird die Struktur der Harz- und Härterkomponente des Modellsystems systematisch modifiziert. Sämtliche Reaktionen erfolgten unter Verwendung des basischen Beschleunigers 2,4-Ethyl-methyl-imidazol (2,4-EMI) bei 80 °C, sofern nicht anders beschrieben. Es wird eine reduzierte Größe $\Delta S/\Delta p$ für die Reaktionsschwindung der Epoxidharz-Systeme eingeführt. Die hierfür notwendige lineare Abhängigkeit der Reaktionsschwindung vom Umsatz ist für jedes untersuchte System gegeben. Der Einführung dieser normierten Größe wird eine grundlegende Bedeutung zugeschrieben. Sie besitzt gegenüber der herkömmlichen Methode zur Bestimmung der Gesamtvolumenschwindung von Harzen durch Dichtemessungen vor und nach der Reaktion [55] den Vorteil, daß mit ihr die Reaktionsschwindungen von verschiedenen Epoxidharz-Systemen unabhängig von den Härtungsparametern verglichen werden können. Ziel dieses Kapitels ist es zu zeigen, daß die normierte Reaktionsschwindung für verschiedene Epoxidharz-Systeme Gültigkeit besitzt und einen Vergleich zwischen den Systemen erlaubt.

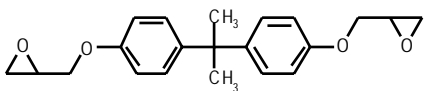
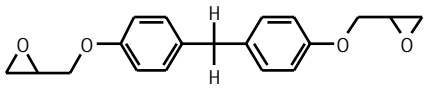
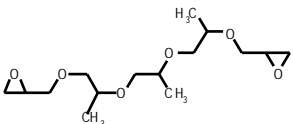
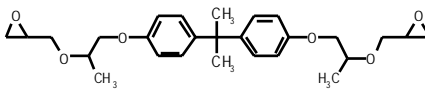
6.1 Molekülstruktur der Harzkomponente

Die normierte Reaktionsschwindung hängt von der Netzwerkdicke und nicht von der Größe und der dynamischen Flexibilität der Komponenten eines Epoxidharz-Systems ab. Die Molekülgröße und dynamische Flexibilität der Harz- und Härterkomponente beeinflussen die Netzwerkdicke und damit auch die normierte Reaktionsschwindung der Epoxidharz-Systeme. Deshalb werden sie hier vereinfacht durch den mittleren Abstand zwischen den funktionellen Gruppen und dessen Standardabweichung dargestellt. Die zur Bestimmung des Abstandes zwischen den funktionellen Gruppen eines Moleküls und dessen dynamischer Standardabweichung erforderlichen molekular-dynamischen Berechnungen wurden in Abschnitt 4.4 beschrieben. Da zwischenmolekulare Wechselwirkungen in den Rechnungen nicht berücksichtigt wurden, müssen die Ergebnisse nicht der Wirklichkeit entsprechen. Sie sind allenfalls als Richtwerte für Größe und Flexibilität der Komponenten zu verstehen.

Tab. 6.1 zeigt die normierte Reaktionsschwindung und die Glasübergangstemperatur des Modellsystems DGEBA/HHPA/2-4EMI. Ausgehend von diesem System wird die Harzkomponente **1** (DGEBA) durch andere Harzkomponenten ersetzt. Eine Substitution der Methylgruppen der Bisphenol A Gruppe von Harzkomponente **1** durch Wasserstoffatome bewirkt, daß der mittlere Abstand zwischen den funktionellen Gruppen geringfügig kleiner wird (von 1,36 auf 1,31 nm), die Standardabweichung des mittleren Abstandes jedoch von 0,20 auf 0,24 nm zunimmt. Das hat zur Folge, daß mit der flexibleren Harzkomponente **7** eine geringere normierte Reaktionsschwindung von 6,2 und niedrigere Glasübergangstemperatur von 126 °C erhalten wird. Wird die Bisphenol A Gruppe von **1** durch drei flexiblere Propylenoxid-Gruppen ersetzt (**8**), dann nimmt der mittlere Abstand zwischen den funktionellen Gruppen von 1,36 auf 1,21 nm ab und die Standardabweichung des mittleren Abstandes von 0,20 auf 0,21 nm zu. Daraus resultiert für das Epoxidharz-System eine Abnahme der normierten Reaktionsschwindung auf 5,8 und der Glasübergangstemperatur auf 31 °C. Der zusätzliche Einbau von zwei Propylenoxidgruppen neben einer Bisphenol A Gruppe in Verbindung **9** äußert sich in einer starken Zunahme des mittleren Abstandes ($d = 1,62$ nm) und der Standardabweichung des mittleren Abstandes ($\Delta d = 0,31$ nm) zwischen den funktionellen Gruppen. Die normierte Reaktionsschwindung des Epoxidharz-Systems nimmt stark ab ($\Delta S/p = 4,1$). Die Glasübergangstemperatur sinkt ebenfalls ($T_G = 64$ °C), jedoch weniger stark als beim Epoxidharz-System, das die Harzkomponente **8** enthält.

Die Ergebnisse aus Tab. 6.1 zeigen, daß die Werte der normierten Reaktionsschwindung der Epoxidharz-Systeme die Tendenz besitzen, mit zunehmendem Abstand und zunehmender Standardabweichung des mittleren Abstands zwischen den funktionellen Gruppen der Harzkomponenten abzunehmen. Da die Abstände der funktionellen Gruppen und deren Standardabweichungen jedoch nur grobe Richtwerte für die Größe von sich bildenden dreidimensionalen Netzwerkmaschen darstellen, ist diese Aussage nicht für jedes System gültig. Die Glasübergangstemperaturen der Epoxidharz-Systeme nehmen vorwiegend durch den Einbau einer Bisphenol A Gruppe zu. Dieses Verhalten wird auf intermolekulare Wechselwirkungen und darüber hinaus auch auf die rigide Bisphenol A Gruppe zurückgeführt. Eine Abhängigkeit von den Harzkomponenten ist jedoch ebenfalls zu erkennen: Mit zunehmender Flexibilität der Komponenten nimmt die Glasübergangstemperatur ab.

Tab. 6.1: Normierte Werte der Reaktionsschwindigkeit $\Delta S/\Delta p$ von sauer gehärteten Epoxidharz-Systemen (HHPA/2,4-EMI im Verhältnis 100 g : 2,4 g), die verschiedene Harzkomponenten enthalten (Äquivalentmolenbruch der Harzkomponente $x_{eq} = 0,52$, Härtungstemperatur $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$). Weiterhin sind die mittleren Abstände d der funktionellen Gruppen und deren Standardabweichungen Δd der Harzkomponenten für $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ und die Glasübergangstemperaturen (DMTA) der vollständig gehärteten Epoxidharz-Systeme angegeben (Härtungstemperaturen $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ für 24 h, dann $T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ für 30 min, Heizrate $\beta = 2\text{ K/min}$, Frequenz $f = 1\text{ Hz}$). Die Berechnung der Abstände der funktionellen Gruppen ist in Abschnitt 4.4 beschrieben.

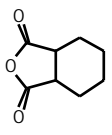
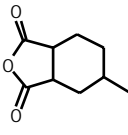
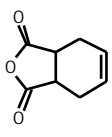
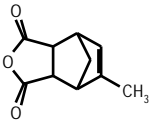
Strukturformel und Name der Harzkomponente	$\Delta S/\Delta p$	Abstand der funktionellen Gruppen d in nm	Standardabweichung des Abstandes Δd in nm	T_G in $^{\circ}\text{C}$
 Bisphenol A diglycidylether (1)	6,6	1,36	0,20	140
 Bisphenol F diglycidylether (7)	6,2	1,31	0,24	126
 Poly-(propylene glycol)-bis-(2,3-epoxypropyl ether) (8)	5,8	1,21	0,21	31
 Bisphenol A propoxylated diglycidylether (9)	4,1	1,62	0,31	64

6.2 Molekülstruktur der Härterkomponente

Tab. 6.2 zeigt den Einfluß von verschiedenen Härterkomponenten auf das normierte Reaktionsschwindungsverhalten und die Glasübergangstemperatur von Epoxidharz-Systemen. Ausgehend vom Modellsystem wird der saure Härter **2** modifiziert. Durch den Einbau einer Methylgruppe in Position 4 des Cyclohexanrings (**10**) bzw. einer Doppelbindung in 4,5-Stellung (**11**) nimmt die normierte Reaktionsschwindung des Epoxidharz-Systems im Vergleich zum Modellsystem auf 6,3 bzw. 5,6 ab. Diese starke Abnahme bei Einsatz des Härters **11** wird auf die von der sesselförmigen Konformation des Cyclohexanrings abweichende stabilere Halbsesselform des Cyclohexenrings zurückgeführt. Dieser Effekt wirkt sich offenbar stärker aus als der des Platzbedarfs einer zusätzlichen Methylgruppe. Eine mögliche Reaktion der Epoxidgruppe mit der Doppelbindung von **11** wird für diese Überlegung vernachlässigt. Der konformativ starre Härter **12** enthält eine Doppelbindung und eine zusätzliche Methylgruppe. Aufgrund der bicyclischen Struktur stellt dieser Stoff die voluminöseste Verbindung dar. Dies äußert sich auch im Schwindungsverhalten des Epoxidharz-Systems, welches mit 5,2 den geringsten normierten Reaktionsschwindungswert besitzt.

Vergleicht man die Glasübergangstemperaturen der Epoxidharz-Systeme, so erkennt man, daß bei Verwendung der Härterkomponente **10** die höchste Glasübergangstemperatur mit 154 °C erhalten wird. Der Einbau einer Doppelbindung in das Grundgerüst der Härters senkt die Glasübergangstemperatur des Epoxidharz-Systems. Damit besitzt das Epoxidharz-System mit der Härterkomponente **11** eine Glasübergangstemperatur von 128 °C und das mit der Härterkomponente **12** aufgrund der konformativ starren Struktur eine etwas höhere Glasübergangstemperatur von 137 °C.

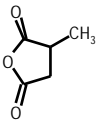
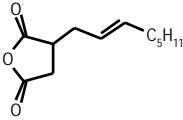
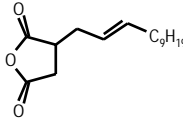
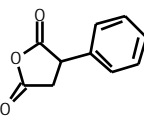
Tab. 6.2: Normierte Werte der Reaktionsschwindigkeit $\Delta S/\Delta p$ von sauer gehärteten Epoxidharz-Systemen (DGEBA/2,4-EMI im Verhältnis 120 g : 2,4 g), die verschiedene Härterkomponenten enthalten (Äquivalentmolenbruch der Härterkomponente $x_{eq} = 0,48$, Härtungstemperatur $T = 80\text{ °C}$). Weiterhin sind die Glasübergangstemperaturen (DMTA) der vollständig gehärteten Epoxidharz-Systeme aufgeführt (Härtungstemperaturen $T = 80\text{ °C}$ für 24 h, dann $T = 200\text{ °C}$ für 30 min, Heizrate $\beta = 2\text{ K/min}$, Frequenz $f = 1\text{ Hz}$).

Strukturformel und Name der Härterkomponente	Normierte Reaktionsschwindigkeit $\Delta S/\Delta p$	Glasübergangstemperatur T_G in °C
 Hexahydrophthalsäureanhydrid (2)	6,6	140
 4-Methylcyclohexan-1,2-dicarbonsäureanhydrid (10)	6,3	154
 Cis-1,2,3,6-tetrahydrophthalsäureanhydrid (11)	5,6	128
 4-Methylnorbornen-2,3-carbonsäureanhydrid (12)	5,2	137

In *Tab. 6.3* wird der Einfluß von unterschiedlichen Seitengruppen eines sauren Härters auf die normierte Reaktionsschwindigkeit und die Glasübergangstemperatur der Epoxidharz-Systeme gezeigt. Als Grundgerüst der Härterkomponente wurde Bernsteinsäureanhydrid verwendet, das mit unterschiedlichen Seitengruppen substituiert ist. Als Harzkomponente wurde DGEBA **2** eingesetzt. Man erkennt deutlich, daß mit Zunahme der Kettenlänge der Seitengruppe (**13** -CH₃, **14** -C₈H₁₇, **15** -C₁₂H₂₃) die normierte Reaktionsschwindigkeit der Epoxidharz-Systeme abnimmt (**13** $\Delta S/\Delta p = 6,1$, **14** $\Delta S/\Delta p = 5,1$, **15** $\Delta S/\Delta p = 4,4$). Wird statt einer aliphatischen Seitengruppe ein Phenylring (**16**) verwendet, erhält man ein Epoxidharz-System, das die geringste normierte Reaktionsschwindigkeit von allen in dieser Tabelle beschriebenen Epoxidharz-Systemen besitzt ($\Delta S/\Delta p = 3,8$). Ein Vergleich der Glasübergangstemperaturen der Epoxidharz-Systeme untereinander zeigt, daß durch den Einbau einer aliphatischen Seitengruppe mit zunehmender Kettenlänge die Glasübergangstemperatur aufgrund einer inneren Weichmachung abnimmt (**13** $T_G = 95\text{ °C}$; **14** $T_G = 50\text{ °C}$), während bei einer aromatischen Seitengruppe (**16**) die Glasübergangstemperatur leicht zunimmt ($T_G = 109\text{ °C}$).

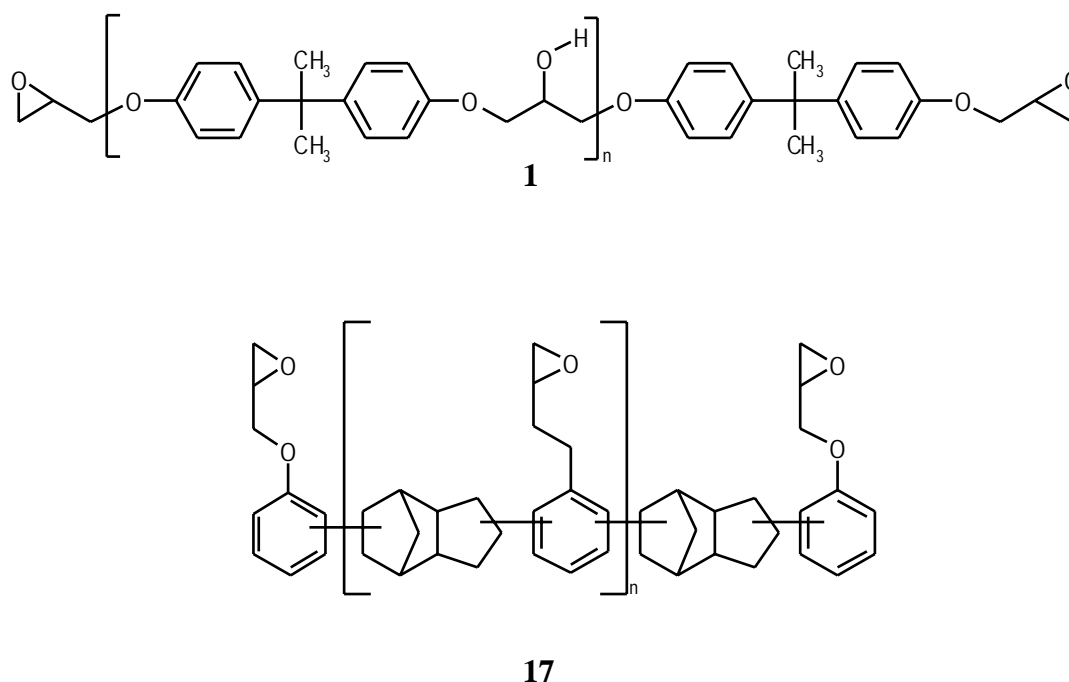
Die Strukturänderungen der Härterkomponenten in den *Tab. 6.2* und *6.3* zeigen die Tendenz, daß die normierte Reaktionsschwindigkeit der Epoxidharz-Systeme mit zunehmend voluminöseren Härterkomponenten abnimmt. Es wird deutlich, daß eine aromatische Seitengruppe die normierte Reaktionsschwindigkeit von Epoxidharz-Systemen sehr effizient verringert, ohne die Glasübergangstemperatur abzusenken. Somit könnte der Einsatz von voluminösen Grundgerüsten, die aromatische Seitengruppen enthalten, für industrielle Anwendungen einen interessanten Weg darstellen, schwindigkeitsoptimierte Epoxidharz-Systeme zu erhalten. Aliphatische Seitengruppen reduzieren die normierte Reaktionsschwindigkeit von Epoxidharz-Systemen zwar ebenfalls, senken allerdings gleichzeitig die Glasübergangstemperatur.

Tab. 6.3: Normierte Werte der Reaktionsschwindigkeit $\Delta S/\Delta p$ von sauer gehärteten Epoxidharz-Systemen (DGEBA/2,4-EMI im Verhältnis 120 g : 2,4 g), die verschiedene Härterkomponenten enthalten (Äquivalentmolenbruch der Härterkomponente $x_{aq} = 0,48$, Härtungstemperatur $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$). Weiterhin sind die Glasübergangstemperaturen (DMTA) der vollständig gehärteten Epoxidharz-Systeme aufgeführt (Härtungstemperaturen $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ für 24 h, dann $T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ für 30 min, Heizrate $\beta = 2\text{ K/min}$, Frequenz $f = 1\text{ Hz}$).

Strukturformel und Name der Härterkomponente	Normierte Reaktionsschwindigkeit $\Delta S/\Delta p$	Glasübergangstemperatur T_G in $^{\circ}\text{C}$
 Methylbernsteinsäureanhydrid (13)	6,1	95
 2-Octen-1-yl-bernsteinsäureanhydrid (14)	5,1	50
 2-Dodecen-1-yl-bernsteinsäureanhydrid (15)	4,4	86
 Phenylbernsteinsäureanhydrid (16)	3,8	109

6.3 Kettenlänge der Harzkomponente

Im folgenden wird untersucht, wie sich das normierte Reaktionsschwindungsverhalten von Epoxidharz-Systemen durch verschiedene Harzkettenlängen beeinflussen läßt. Dazu werden zwei verschiedene Harzkomponenten untersucht. Sie sind in *Schema 6.1* dargestellt.



Schema 6.1: Strukturformeln der Harzkomponenten Bisphenol A Diglycidylether (DGEBA) (**1**) und eines dicyclopentadienhaltigen Phenylglycidylethers (Epiclon HP 7200) (**17**).

Die Harzkettenlänge wird durch die mittlere Zahl an Repetiereinheiten n beschrieben. Die Abhängigkeit der normierten Reaktionsschwindungen und der Glasübergangstemperaturen der sauer gehärteten Epoxidharz-Systeme von der mittleren Zahl an Repetiereinheiten ist in *Abb. 6.1* zu sehen. Als Härterkomponente wird HHPA **2** verwendet. Man erkennt deutlich, daß mit zunehmender Zahl an Repetiereinheiten die Werte der normierten Reaktionsschwindung der Epoxidharz-Systeme für beide Harzkomponenten abnehmen. Die Abnahme der normierten Reaktionsschwindung des Epoxidharz-Systems mit der Harzkomponente **17** ist jedoch

wesentlich stärker (von $\Delta S/\Delta p = 5,1$ ($n = 0,05$) auf $\Delta S/\Delta p = 3,6$ ($n = 0,12$)) als die des Epoxidharz-Systems mit der Harzkomponente **1** (von $\Delta S/\Delta p = 6,6$ ($n = 0,02$) auf $\Delta S/\Delta p = 5,62$ ($n = 0,49$)). Ein Vergleich der Glasübergangstemperaturen der Epoxidharz-Systeme in Abhängigkeit von der mittleren Zahl an Repetiereinheiten zeigt, daß die Glasübergangstemperatur des Epoxidharz-Systems mit der Harzkomponente **1** mit zunehmender mittlerer Zahl an Repetiereinheiten leicht von 140 °C ($n = 0,02$) auf 130 °C ($n = 0,49$)

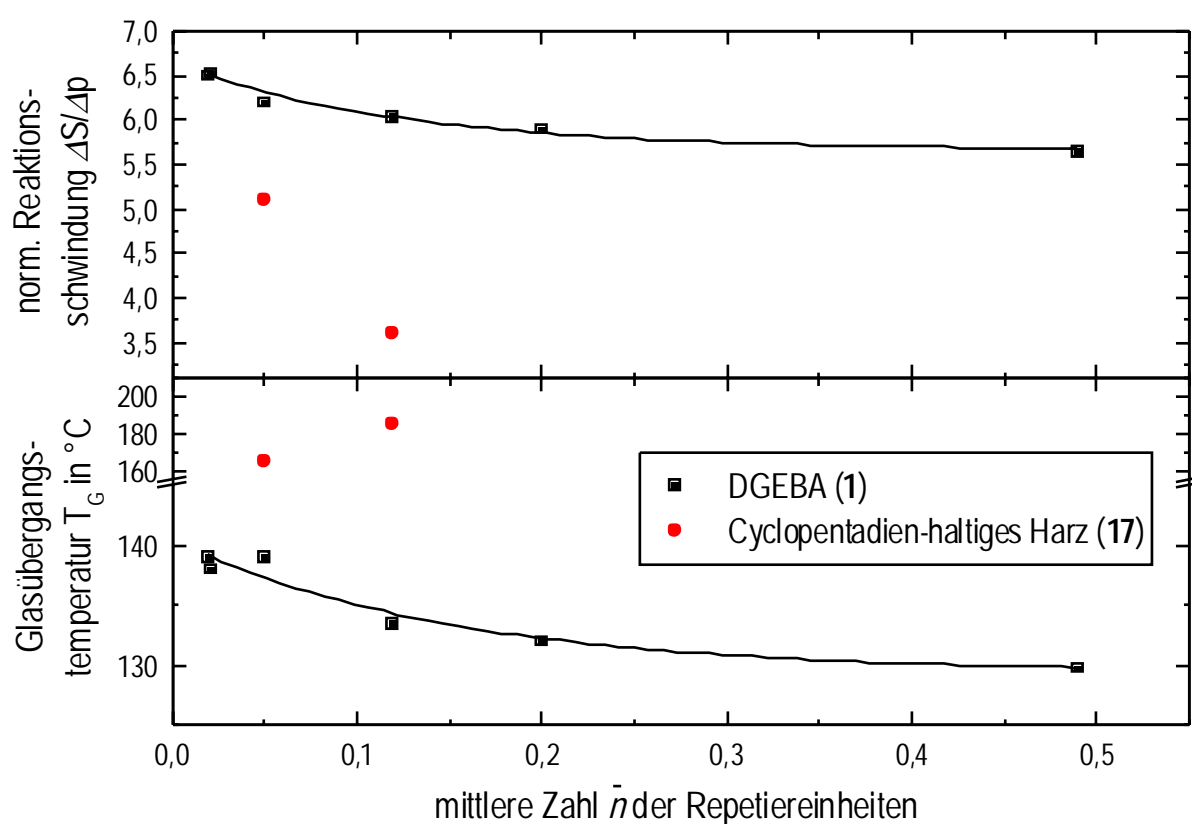


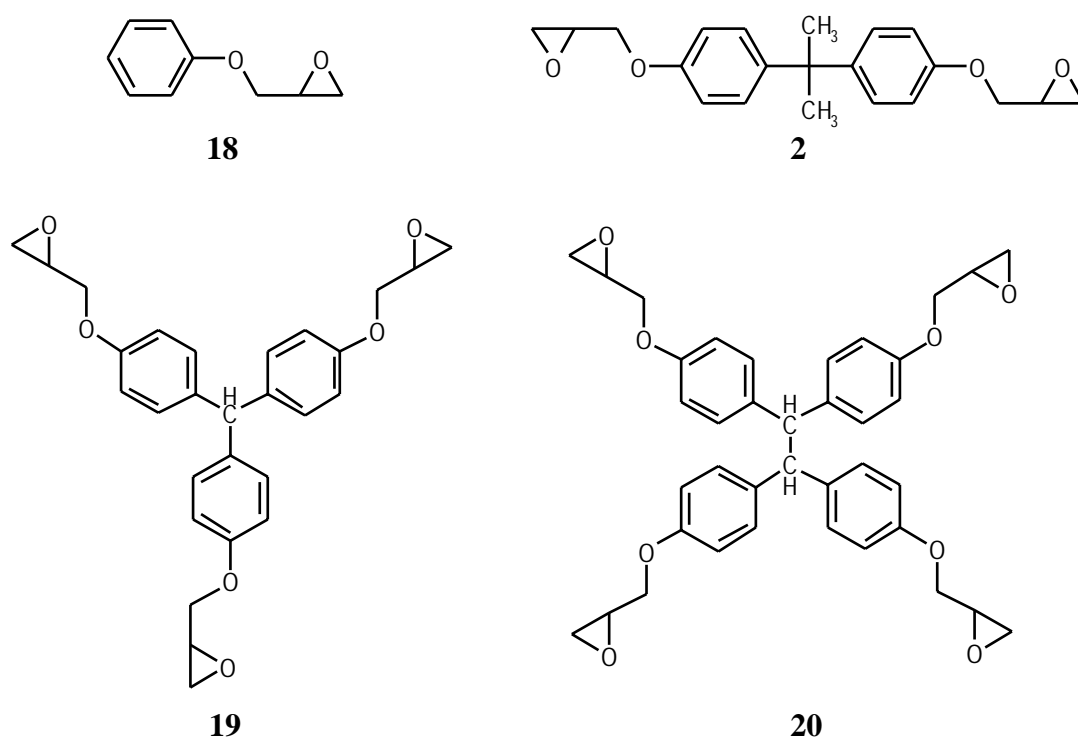
Abb. 6.1: Normierte Werte der Reaktionsschwindigkeit $\Delta S/\Delta p$ von sauer gehärteten Epoxidharz-Systemen (HHPA/2,4-EMI im Verhältnis 100 g : 2,4 g) mit den Harzkomponenten **1** und **17**, (siehe Schema 6.1) in Abhängigkeit von der mittleren Zahl der Repetiereinheiten der Harzkomponente (Äquivalentmolenbruch der Harzkomponente $x_{aq} = 0,52$, Härtungstemperatur $T = 80$ °C). Weiterhin sind die Glasübergangstemperaturen (DMTA) der vollständig gehärteten Epoxidharz-Systeme dargestellt (Härtungstemperaturen $T = 80$ °C für 24 h, dann $T = 200$ °C für 30 min, Heizrate $\beta = 2$ K/min, Frequenz $f = 1$ Hz).

6.4 Funktionalität der Harz- und Härterkomponente

abnimmt, während die Glasübergangstemperatur des Epoxidharz-Systems mit der Harzkomponente **17** von 164 °C ($n = 0,05$) auf 185 °C ($n = 0,12$) ansteigt. Es ist anzunehmen, daß dieses unterschiedliche Verhalten auf die nur in der Repetiereinheit von **17** vorkommende Epoxidgruppe zurückzuführen ist.

6.4 Funktionalität der Harz- und Härterkomponente

Um den Zusammenhang zwischen Funktionalität von Harz- und Härterkomponenten und dem normierten Reaktionsschwindungsverhalten von Epoxidharz-Systemen untersuchen zu können, muß der Einfluß des Grundgerüsts ausgeschlossen werden. Daher wird sichergestellt, daß mit jeder hinzukommenden funktionellen Gruppe eine weitere Phenylgruppe im Grundgerüst vorhanden ist. *Schema 6.2* zeigt vier Harzkomponenten **18**, **2**, **19**, **20**, deren Funktionalitäten



Schema 6.2: Strukturformeln der Verbindungen 2,3-Epoxypropylphenylether (**18**), Bisphenol A Diglycidylether (**2**), Triphenylolmethantriglycidylether (**19**) und 1,1,2,2-Tetrakis-(4-hydroxyphenyl)ethan-(2,3-epoxypropylether) (**20**). Die Funktionalität der Harzkomponenten beträgt 2, 4, 6 und 8. Die Epoxid-Äquivalentgewichte sind 150 g (**18**), 174 g (**2**), 153 g (**19**) und 156 g (**20**).

2, 4, 6 und 8 betragen. Man erhält auf diese Weise zunehmend globular gebaute, symmetrische Harzkomponenten steigender Funktionalität.

In der oberen Hälfte von *Abb. 6.2* sind die normierten Reaktionsschwindungswerte der sauer gehärteten Epoxidharz-Systeme mit den reinen Harzkomponenten **2**, **18**, **19**, **20** und den Gemischen aus den Komponenten **18/2** (Funktionalität: 2 + 4), **2/19** (Funktionalität: 4 + 6) und **2/20** (Funktionalität: 4 + 8) in Abhängigkeit von der mittleren Funktionalität der Harzkomponente dargestellt. Die Verbindungslinien zwischen den einzelnen Stoffen sind Hilfslinien. Als Härterkomponente wird der Härter **1** mit der Funktionalität 2 verwendet. Die Harzkomponente **18** unterscheidet sich von allen anderen Harzkomponenten, da aufgrund ihrer Funktionalität 2 kein Netzwerk, sondern ein Thermoplast entsteht. Betrachtet man zunächst die normierten Reaktionsschwindungswerte der Epoxidharz-Systeme mit den reinen Harzkomponenten, so erkennt man, daß ausgehend von der Harzkomponente **18** mit der Funktionalität 2 (Thermoplast) die normierte Reaktionsschwindung zunächst bis zur Harzkomponente **2** mit der Funktionalität 4 (Netzwerk) ansteigt und anschließend mit weiter zunehmender Funktionalität wieder abnimmt. Diese Abnahme der normierten Reaktionsschwindung korreliert mit der Abnahme der Standardabweichung des mittleren Abstandes zwischen den funktionellen Gruppen der Harzkomponenten (siehe Diagramm in der oberen Hälfte von *Abb. 6.2*). Das bedeutet, daß mit steigender Funktionalität aufgrund des geringeren Platzbedarfes der einzelnen funktionellen Gruppen die Harzkomponenten zunehmend starrer werden. Dadurch sollte die Ringbildung aus Epoxidharzmolekülen und Härtermolekülen erschwert sein. Es ist denkbar, daß sich Überstrukturen ausbilden. Aufgrund des dadurch bewirkten mehrfachen Einbaus von Harz- und Härterkomponenten in eine Netzwerkmasche des Epoxidharz-Systems nimmt die durchschnittliche Maschenweite des Netzwerkes zu und die normierte Reaktionsschwindung ab. Der Übergang von einem Netzwerk (Harzkomponente **2**) zum Thermoplasten (Harzkomponente **18**) äußert sich ebenfalls in einer Abnahme der normierten Reaktionsschwindung von 6,6 auf 6,35. Offenbar ist dies eine Folge der weitreichenden Van der Waals-Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Ketten des Thermoplasten. Da der maximale Endumsatz für sämtliche Systeme annähernd identisch ist, kann die Änderung des Umsatzes als Erklärung für die zuvor beobachteten Abhängigkeiten ausgeschlossen werden.

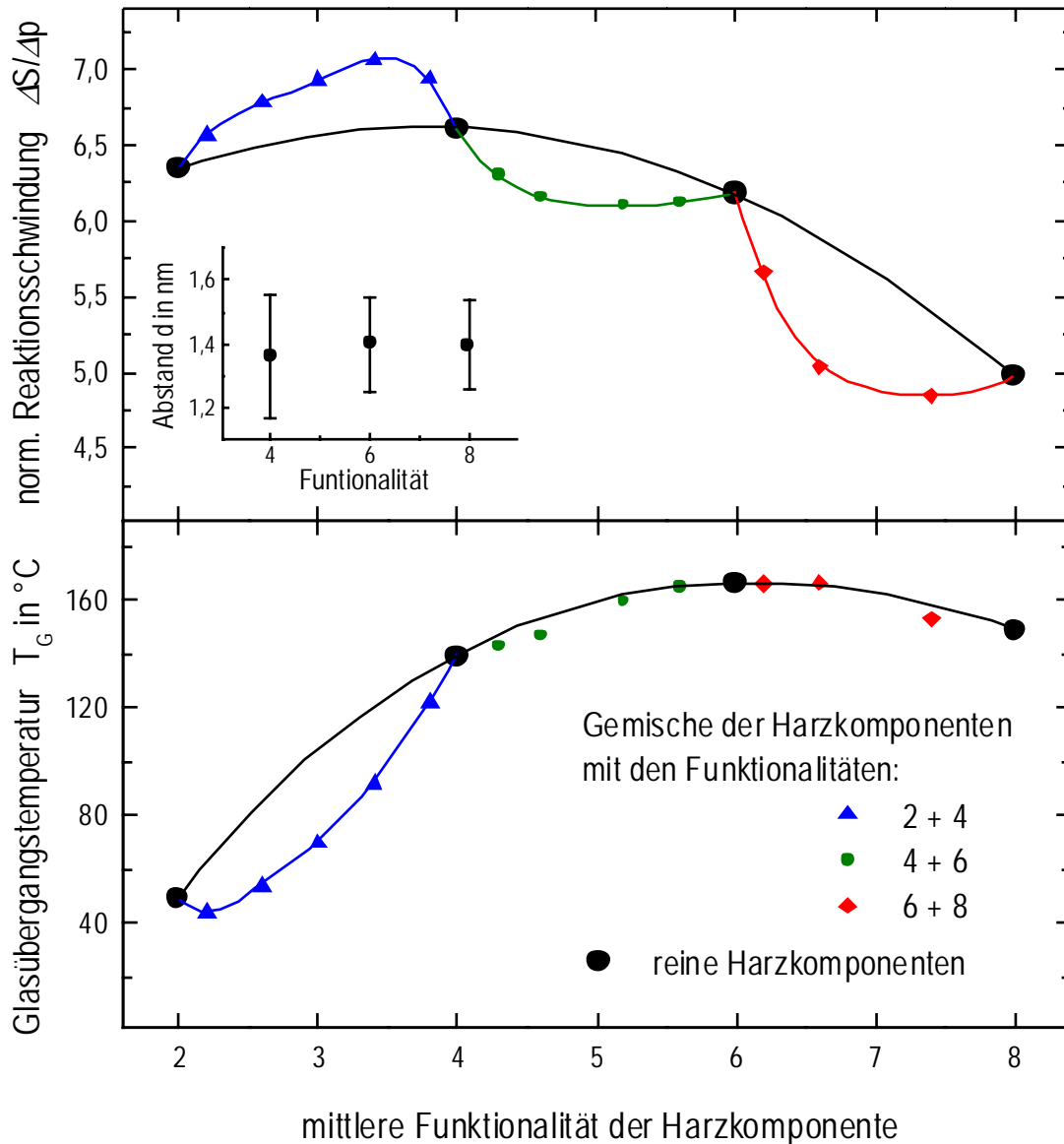


Abb. 6.2: Normierte Werte der Reaktionsschwindigkeit $\Delta S/\Delta p$ von sauer gehärteten Epoxidharz-Systemen (HHPA/2,4-EMI im Verhältnis 100 g : 2,4 g) in Abhängigkeit von der mittleren Funktionalität von Gemischen der Harzkomponenten 18, 2, 19 und 20 (siehe Schema 6.2) sowie der reinen Harzkomponenten (Äquivalentmolenbruch der Harzkomponente $x_{eq} = 0,52$, Härtungstemperatur $T = 80$ °C). Weiterhin sind die mittleren Abstände zwischen den funktionellen Gruppen der Harzkomponenten (siehe Abschnitt 4.4) und die Glasübergangstemperaturen (DMTA) der vollständig gehärteten Epoxidharz-Systeme dargestellt (Härtungstemperaturen $T = 80$ °C für 24 h, dann $T = 200$ °C für 30 min, Heizrate $\beta = 2$ K/min, Frequenz $f = 1$ Hz). Die eingezeichneten Verbindungslinien stellen Hilfslinien dar.

Mit Hilfe verschiedener Gemische aus den Harzkomponenten können die Übergänge zwischen den einzelnen Funktionalitäten genauer untersucht werden. Das Mischungsverhältnis der beiden Komponenten eines Gemisches mit einer bestimmten mittleren Funktionalität wird dabei aus den Epoxid-Äquivalentgewichten der Komponenten bestimmt (siehe *Schema 6.2*). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind in *Abb. 6.2* nur die normierten Reaktionsschwindungsverläufe der Gemische aus den Harzkomponenten **18/2** (Funktionalität: 2 + 4), **2/19** (Funktionalität: 4 + 6) und **2/20** (Funktionalität: 4 + 8) als Funktion der mittleren Funktionalität der Harzkomponente dargestellt. Vergleicht man die Kurvenverläufe, so stellt man fest, daß sämtliche Übergänge von der Funktionalität 2 zu höheren Funktionalitäten (Thermoplast → Netzwerk) ein Maximum im Verlauf der normierten Reaktionsschwindung zeigen, während Übergänge zwischen Funktionalitäten, die größer als 2 sind (Netzwerk → Netzwerk), ausnahmslos Minima im normierten Reaktionsschwindungsverlauf aufweisen. Durchläuft die normierte Reaktionsschwindung beim Übergang zwischen Netzwerken unterschiedlicher Funktionalität ein Minimum, so ist dies eine Folge der Größe der Netzwerkmaschenweite des Gemisches, die im Vergleich zu den Netzwerkmaschenweiten der Epoxidharz-Systeme mit den reinen Harzkomponenten einen größeren Wert besitzt. Daraus geht hervor, daß durch Beimischen eines geringen Anteils einer Harzkomponente anderer Funktionalität eine weniger geordnete Netzwerkstruktur erhalten wird, die einen größeren Volumenbedarf hat, als rechnerisch erwartet wird. Das Durchlaufen einer maximalen, normierten Reaktionsschwindung beim Übergang von Funktionalität 2 (Thermoplast) zu höheren Funktionalitäten hängt mit der Netzbildung zusammen. Sobald ein geringer Anteil einer Harzkomponente mit einer Funktionalität größer als 2 im Gemisch vorhanden ist, kommt es zur Bildung von Ringschlüssen, deren Kettenabstände gegenüber denen des Thermoplasten geringer sind; die normierte Reaktionsschwindung nimmt zu. Das Auftreten eines Maximums der normierten Reaktionsschwindung hängt mit der Größe der Netzwerkmaschenweite zusammen. Es ist zu vermuten, daß sich große Netzwerkmaschen ähnlich einer Kette anordnen. Nimmt jetzt die Größe der Netzwerkmaschen mit zunehmendem Anteil der Harzkomponente höherer Funktionalität ab, wird eine kritische Maschenweite erreicht, bei der die Bindungswinkel der Moleküle einer kettenförmigen Anordnung entgegenwirken und sich eine gewölbte Struktur bildet. Dieser zusätzliche Volumenbedarf der Netzwerkmaschen äußert sich in geringeren normierten Reaktionsschwindungswerten.

In der unteren Hälfte von *Abb. 6.2* sind die Glasübergangstemperaturen der verschiedenen Epoxidharz-Systeme in Abhängigkeit von der Funktionalität der reinen Harzkomponenten und der Gemische der Harzkomponenten dargestellt. Man erkennt, daß die Glasübergangstemperaturen der Epoxidharz-Systeme mit zunehmender Funktionalität der reinen Harzkomponenten von 49 °C (Funktionalität: 2) über 139 °C (Funktionalität: 4) bis 166 °C (Funktionalität: 6) zunimmt und dann wieder leicht auf 149 °C (Funktionalität: 8) abfällt. Ein Vergleich zeigt, daß Gemische aus den Harzkomponenten mit mittleren Funktionalitäten größer als 4 auf der eingezeichneten Hilfslinie der reinen Harzkomponenten liegen, während Gemische mit mittleren Funktionalitäten kleiner als 4 stark zu niedrigeren Werten abweichen. Dies ist wiederum eine Folge des Übergangs vom Netzwerk zum Thermoplasten.

In *Abb. 6.3* wird der Schwindungsverlauf beim Übergang von Thermoplasten zu Netzwerken anhand von vier unterschiedlichen Harzkomponenten **21**, **22**, **18** und **23** näher betrachtet. Da die in *Abb. 6.3* dargestellten Endwerte der Reaktionsschwindung nach Methode A bestimmt wurden und einen systematischen Fehler aufweisen (siehe Abschnitt 3.2.3), konnten die normierten Reaktionsschwindungen nicht bestimmt werden. Der prinzipielle Verlauf der Endwerte der Reaktionsschwindung nach Methode A entspricht jedoch dem Verlauf der normierten Reaktionsschwindung (vergleiche Harzkomponente **18**, *Abb. 6.2* und *6.5*), wodurch es möglich ist, die Einflüsse der verschiedenen Harzkomponenten auf die Schwindung der Epoxidharz-Systeme qualitativ zu vergleichen. Die Reaktionsschwindungsverläufe sämtlicher Harzkomponenten zeigen beim Übergang vom Thermoplasten zum Netzwerk ein Maximum. Allerdings erkennt man, daß sich die Endwerte der Reaktionsschwindung der Thermoplaste deutlich unterscheiden. Im Gegensatz zu den Ergebnissen der Seitengruppenvariation der Härterkomponenten in *Tab. 6.3* verringern hier aliphatische Seitengruppen die Reaktionsschwindung der Thermoplaste effektiver als aromatische Seitengruppen. Beiden Systemen ist gemeinsam, daß mit zunehmender Kettenlänge der Seitengruppe die Endwerte der Reaktionsschwindung der Epoxidharz-Systeme abnehmen. Da für sämtliche in diesem Kapitel untersuchten Übergänge vom Thermoplasten zum Netzwerk ein Reaktionsschwindungsverlauf mit einem Maximum erhalten wurde, ist zu vermuten, daß dieser Effekt generell beim Übergang vom Thermoplasten zum Netzwerk auftritt.

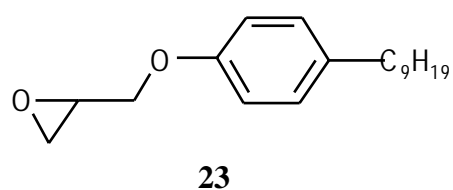
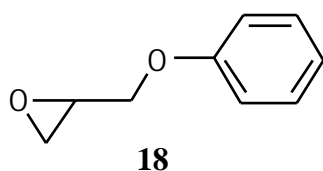
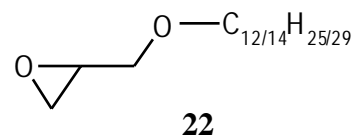
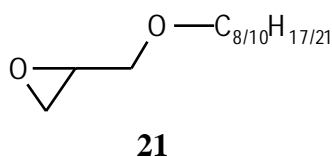
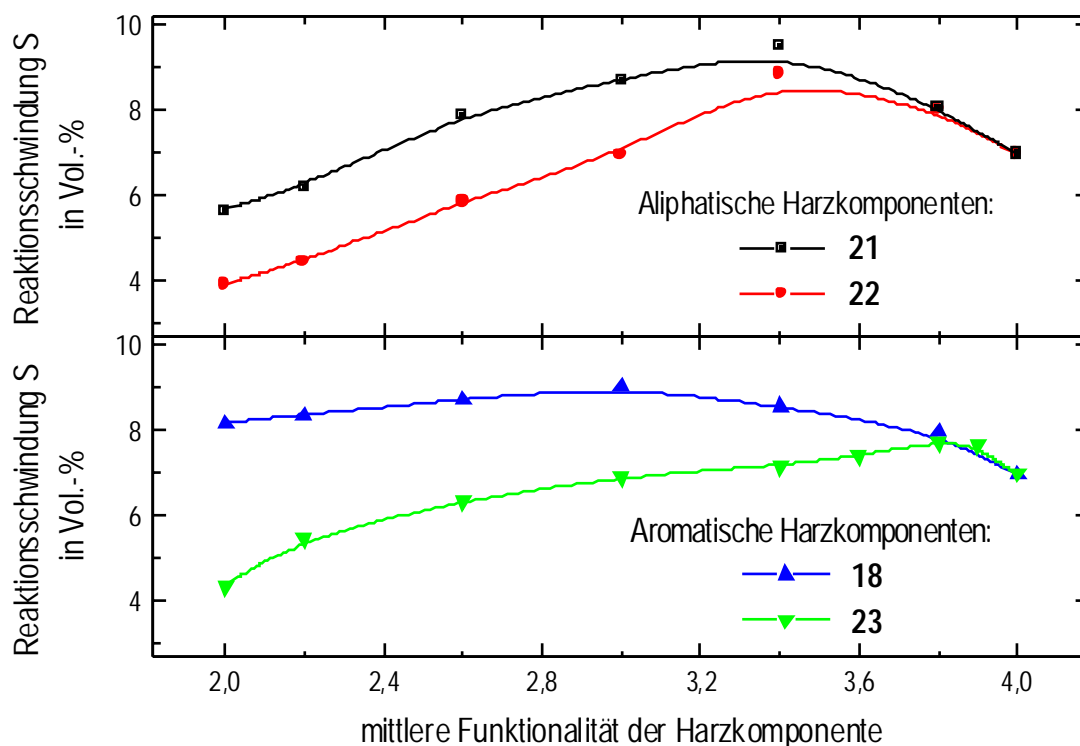
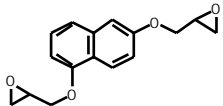
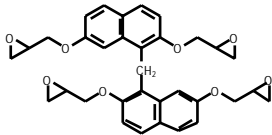
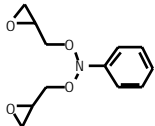
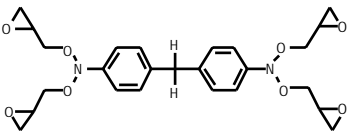


Abb. 6.3: Endwerte der Reaktionsschwindigkeit von sauer gehärteten Epoxidharz-Systemen (HHPA/ 2,4-EMI im Verhältnis 100 g : 2,4 g) in Abhängigkeit von der mittleren Funktionalität der Gemische aus DGEBA und den Harzkomponenten (2,3-Epoxypropyl-octyl/decylether **21**, 2,3-Epoxypropyl-dodecyl/tetradecylether **22**, 2,3-Epoxypropylphenylether **18**, 2,3-Epoxypropyl-4-nonylphenylether **23**) (Äquivalentmolenbruch der Harzkomponente $x_{eq} = 0,52$, Härtungstemperatur $T = 80\text{ °C}$). Die Schwindungswerte wurden mit Methode A bestimmt und besitzen einen systematischen Fehler. Die eingezeichneten Verbindungslinien stellen Hilfslinien dar.

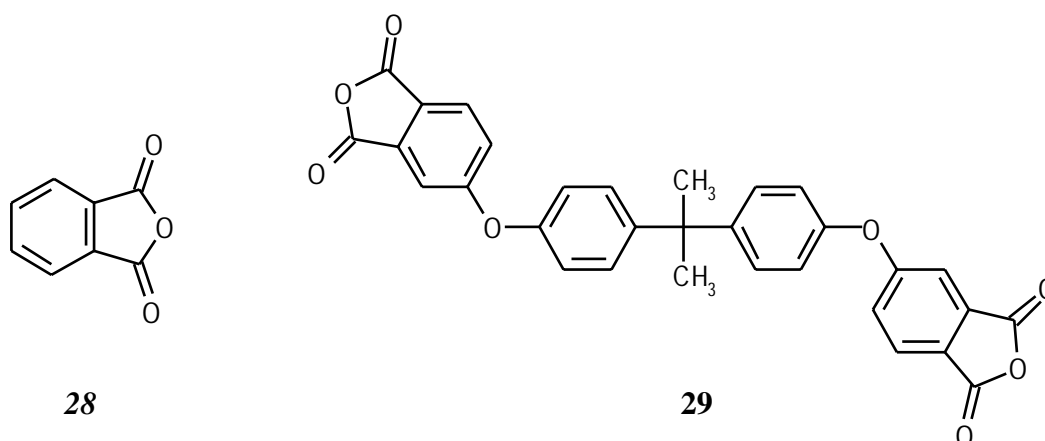
In Tab. 6.4 wird der Einfluß der Funktionalität weiterer Harzkomponenten auf die normierte Reaktionsschwindung und die Glasübergangstemperatur der resultierenden Epoxidharz-Systeme gezeigt. Dabei wurde wiederum darauf geachtet, daß der Einfluß des Grundgerüsts vernachlässigbar ist. Die Harzkomponenten **24** und **26** haben eine Funktionalität von 4, die Verbindungen **25** und **27** besitzen eine Funktionalität von 8. Ein Vergleich der normierten Reaktionsschwindungswerte der Harzkomponenten **24** und **25** sowie **26** und **27** zeigt, daß mit zunehmender Funktionalität der Harzkomponente die normierte Reaktionsschwindung der Epoxidharz-Systeme abnimmt. Betrachtet man die mittleren Abstände und Standardabweichungen zwischen den funktionellen Gruppen der jeweiligen Harzkomponenten, so erkennt man, daß sie Einfluß auf die normierten Reaktionsschwindungswerte nehmen. Während der mittlere Abstand und seine Standardabweichung zwischen den funktionellen Gruppen der Naphthalinderivate ungefähr gleich bleibt, nimmt er bei den Anilinderivaten mit steigender Funktionalität zu. Dies äußert sich in einer geringeren Abnahme der normierten Reaktionsschwindungswerte der Anilinderivate mit zunehmender Funktionalität der Harzkomponente (von $\Delta S/\Delta p = 6,5$ (**26**) auf $\Delta S/\Delta p = 6,2$ (**27**)) im Vergleich zu den Naphthalinderivaten (von $\Delta S/\Delta p = 5,7$ (**24**) auf $\Delta S/\Delta p = 4,2$ (**25**)). Dieses Ergebnis zeigt, daß eine exakte Vorhersage der normierten Reaktionsschwindung durch die Größe und Flexibilität der Harzkomponente nicht möglich ist.

Tab. 6.4 zeigt wie Abb. 6.2 die Tendenz, daß die Glasübergangstemperatur des Epoxidharz-Systems mit steigender Funktionalität der Harzkomponente zunimmt. Dies scheint generell aufzutreten und ist von Interesse für industrielle Anwendungen, bei denen häufig Epoxidharz-Systeme mit hohen Glasübergangstemperaturen und niedrigen Schwindungswerten gefordert sind.

Tab. 6.4: Normierte Werte der Reaktionsschwindigkeit $\Delta S/\Delta p$ von sauer gehärteten Epoxidharz-Systemen (HHPA/2,4-EMI im Verhältnis 100 g : 2,4 g), die verschiedene Harzkomponenten enthalten (Äquivalentmolenbruch der Harzkomponente $x_{eq} = 0,52$, Härtungstemperatur $T = 80\text{ °C}$). Weiterhin sind die mittleren Abstände und deren Standardabweichungen der funktionellen Gruppen der Harzkomponenten für 80 °C und die Glasübergangstemperaturen (DMTA) der vollständig gehärteten Epoxidharz-Systeme dargestellt (Härtungstemperaturen $T = 80\text{ °C}$ für 24 h, dann $T = 200\text{ °C}$ für 30 min, Heizrate $\beta = 2\text{ K/min}$, Frequenz $f = 1\text{ Hz}$). Die Berechnung der Abstände der funktionellen Gruppen ist in Abschnitt 4.4 beschrieben.

Strukturformel und Name der Harzkomponente	$\Delta S/\Delta p$	Abstand der funktionellen Gruppen d in nm	Standardabweichung des Abstandes Δd in nm	T_G in °C
 1,6-Bis-(2,3-epoxypropyl)-naphthalin (24)	5,7	1,10	0,10	101
 2,2',7,7'-Tetrakis-(2,3-epoxypropyl)-1,1'-binaphtyl (25)	4,2	1,07	0,10	139
 N,N-Bis-(2,3-epoxypropyl)-anilin (26)	6,5	0,61	0,07	160
 Bis-{4-[bis-(2,3-epoxypropyl)-amino]-phenyl}-methan (27)	6,2	1,09	0,19	170

In *Schema 6.3* sind die Strukturformeln der Härterkomponenten Phthalsäureanhydrid **28** und 4,4'-Isopropylidendiphenoxy-bis-phthalsäureanhydrid **29** dargestellt. Die Funktionalität von **28** beträgt 2, die von **29** 4.



Schema 6.3: Strukturformeln der Verbindungen Phthalsäureanhydrid (**28**) und 4,4'-(4,4'-Isopropylidendiphenoxy)-bis-phthalsäureanhydrid (**29**).

In *Abb. 6.4* sind die Abhängigkeiten der Reaktionsschwindigkeit und der Glasübergangstemperatur des Epoxidharz-Systems aus den Gemischen der Härter **28** und **29** als Funktion der mittleren Funktionalität der Härterkomponente dargestellt. Als Harzkomponente wird DGEBA **2** verwendet. Die Härtung erfolgt bei 100 °C. Da unter diesen Bedingungen eine Eigenerwärmung der Proben auftritt, wurden die Reaktionsschwindungswerte in *Abb. 6.4* nicht auf den Umsatz normiert. Es ist deutlich zu erkennen, daß mit zunehmender Funktionalität der Härterkomponente die Reaktionsschwindigkeit abnimmt, während die Glasübergangstemperaturen der Epoxidharz-Systeme zunehmen. Auffällig ist, daß die Krümmung der Reaktionsschwindigkeit mit zunehmender Funktionalität entgegengesetzt zur Krümmung der normierten Reaktionsschwindigkeit in *Abb. 6.2* verläuft. Ob dies eine Folge der fehlenden Normierung auf den Umsatz ist, kann nicht entschieden werden. Es ist ebenso denkbar, daß die stark unterschiedlichen Grundgerüste der Härter **28** und **29** diesen Effekt verursachen.

Aus den Untersuchungen zur Variation der Funktionalität der Harz- und Härterkomponente von Epoxidharz-Systemen (ohne Einfluß des Grundgerüsts) geht hervor, daß eine genaue Vor-

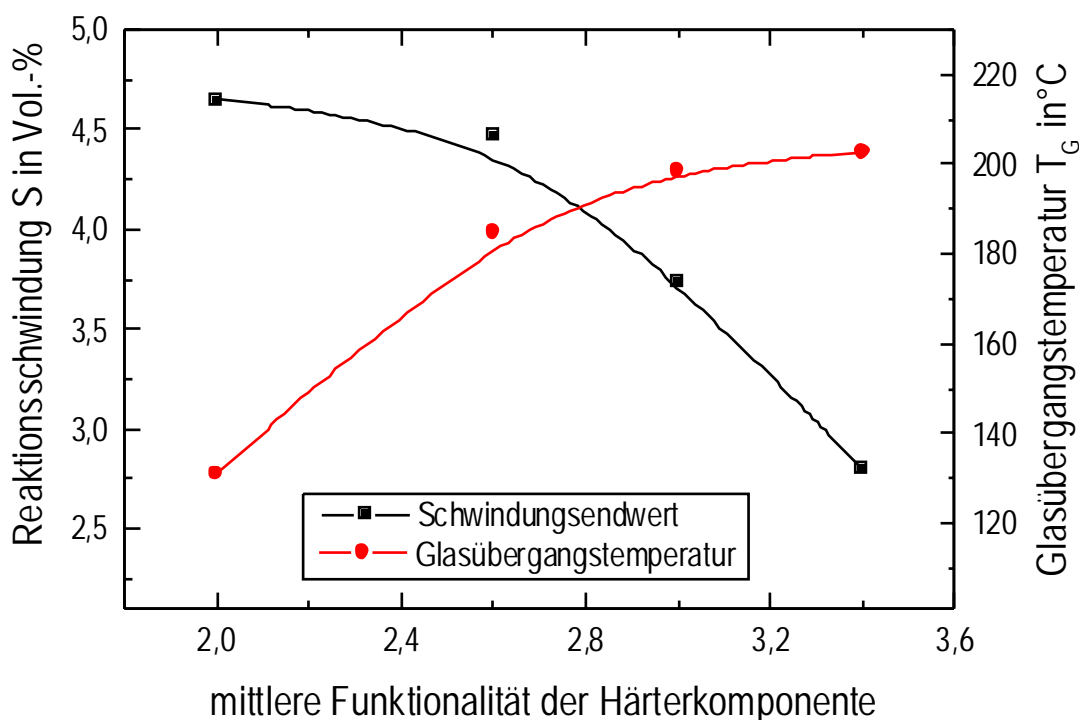


Abb. 6.4: Endwerte der Reaktionsschwindung von sauer gehärteten Epoxidharz-Systemen (DGEBA/2,4-EMI im Verhältnis 120 g : 2,4 g) in Abhängigkeit von der mittleren Funktionalität der Gemische aus **28** und **29** (Strukturformeln siehe Schema 6.3, Äquivalentmolenbruch der Harzkomponente $x_{aq} = 0,52$, Härtungstemperatur $T = 100$ °C). Weiterhin sind die Glasübergangstemperaturen (DMTA) der vollständig gehärteten Epoxidharz-Systeme dargestellt (Härtungstemperaturen $T = 80$ °C für 24 h, dann $T = 200$ °C für 30 min, Heizrate $\beta = 2$ K/min, Frequenz $f = 1$ Hz).

hersage der normierten Reaktionsschwindung und der Glasübergangstemperatur von Epoxidharz-Systemen schwierig ist. Dennoch sind Tendenzen für die hier untersuchten Systeme zu erkennen:

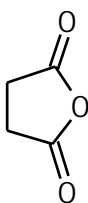
- ♦ Der Übergang vom Thermoplasten zum Netzwerk äußert sich in einer Abnahme der normierten Reaktionsschwindung und einer Zunahme der Glasübergangstemperatur des Epoxidharz-Systems.

- ◆ Je höher die Funktionalität des Netzwerkes ist, desto geringer ist der Wert der normierten Reaktionsschwindung und desto höher ist die Glasübergangstemperatur.
- ◆ Übergänge vom Thermoplasten zum Netzwerk zeigen ein Maximum im Verlauf der normierten Reaktionsschwindung.
- ◆ Übergänge zwischen zwei Netzwerken unterschiedlicher Funktionalität führen zu einem Minimum im Verlauf der normierten Reaktionsschwindung.

Eine gleichzeitige Variation der Funktionalität und des Grundgerüsts bewirkt eine so starke Änderung des Schwindungsverhaltens von Epoxidharz-Systemen, daß eine Vorhersage des Schwindungsverlaufes nicht mehr möglich ist.

7 Verhalten eines Härters am Schmelzpunkt

In diesem Kapitel soll untersucht werden, ob der Schmelzvorgang eines Härters Einfluß auf die Reaktionsschwindigkeit eines Epoxidharz-Systems nimmt. Dazu wird ein Epoxidharz-System, das aus Bisphenol A Diglycidylether (DGEBA) **1** als Harzkomponente und Bernsteinsäureanhydrid (BSA) **30** als Härterkomponente besteht, während der Härtung untersucht. Die Formel der Härterkomponente ist in *Schema 7.1* dargestellt. Die Herstellung des Epoxidharz-Systems erfolgt bei 130°C. Unter diesen Bedingungen entsteht eine homogene Lösung, aus der sich beim Kühlen feine Kristalle ausscheiden.



30

Schema 7.1: Strukturformel der Härterkomponente Bernsteinsäureanhydrid (BSA) 30.

Zunächst werden die reine Harz- und Härterkomponente und ein Gemisch aus ihnen (Äquivalentmolenbruch der Harzkomponente $x_{\text{eq}} = 0,52$) mit der Röntgenweitwinkelstreuung bei Raumtemperatur untersucht (siehe *Abb. 7.1*). Ein Vergleich der Röntgenaufnahmen der Einzelkomponenten und des Gemisches aus DGEBA und BSA zeigt deutlich, daß bei der reinen Härterkomponente und dem Epoxidharz-System Bragg-Reflexe auftreten, die auf die kristalline Struktur des BSA zurückzuführen sind, während die amorphe Harzkomponente DGEBA keine Bragg-Reflexe enthält. Vergleicht man die Streuaufnahmen der Härterkomponente mit dem Epoxidharz-System, fällt auf, daß die Intensitäten der Bragg-Reflexe zwar unterschiedlich sind, sich die Reflexlagen jedoch nicht zueinander verschoben haben. Die unterschiedlichen Reflexintensitäten werden auf eine partielle Mischbarkeit des Härters zurückgeführt. Aufgrund der identischen Reflexlagen von reinem Härter und Härter im Epoxidharz-System wird jedoch davon ausgegangen, daß die gleiche Kristallstruktur des BSA

in beiden Systemen vorliegt. Das Auftreten weiterer Kristallmodifikationen des Härters kann jedoch nicht ausgeschlossen werden.

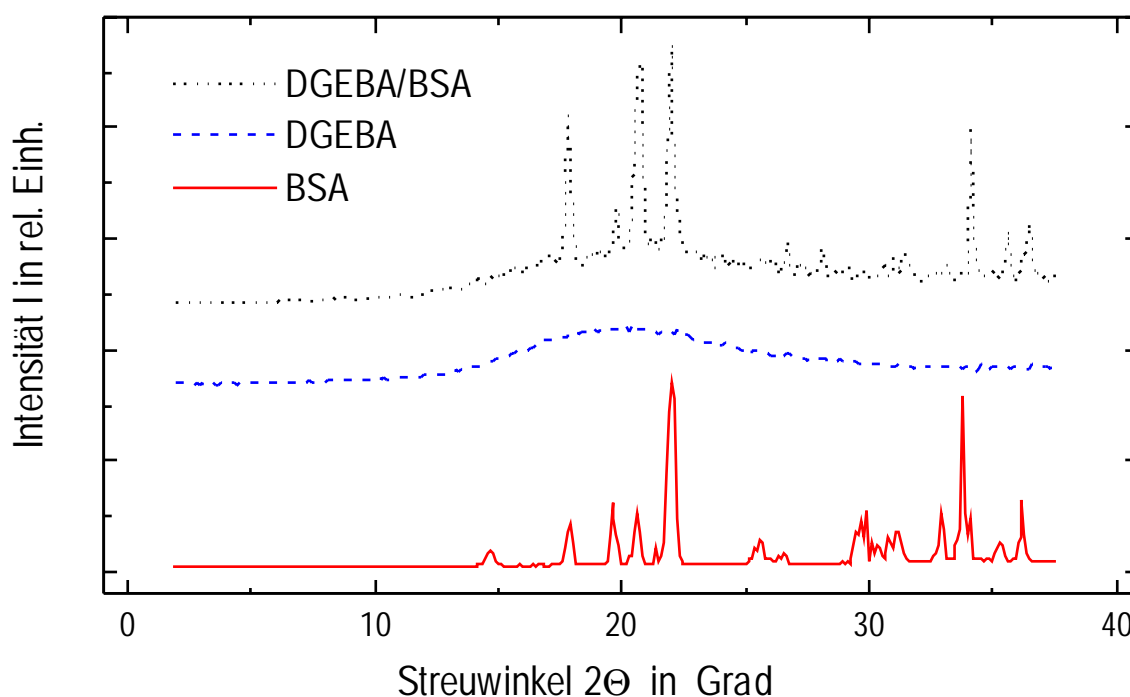


Abb. 7.1: Röntgenweitwinkel-Aufnahmen von Bisphenol A Diglycidylether (DGEBA) **1**, Bernsteinsäureanhydrid (BSA) **30** und von dem Epoxidharz-System DGEBA/BSA in Verhältnis 120 g : 65 g.

Um eine möglichst gleichmäßige, feine Verteilung des kristallinen Bernsteinsäureanhydrids in der Harzkomponente zu erhalten, wurden die Komponenten kurzzeitig über den Schmelzpunkt von BSA (Schmelzpunkt: 119 °C) erhitzt, bis eine homogene Lösung entstand. Während des Abkühlens kristallisieren feine Nadeln aus Bernsteinsäureanhydrid mit einer Länge von unter 1 mm in der Harzkomponente aus. Abb. 7.2 zeigt die Volumenexpansion der Härterkomponente BSA und des Gemisches aus DGEBA und BSA als Funktion der Temperatur (Heizrate $\beta = 1$ K/min). Der Schmelzpunkt der Härterkomponente ist in beiden Proben an der starken Volumenexpansion im Bereich von 90 °C bis 95 °C (Gemisch) und 115 °C bis 120 °C (reines BSA) zu erkennen. Die Schmelzpunktniedrigung des Gemisches

aus DGEBA und BSA ist vermutlich auf eine partielle Mischbarkeit der Harz- und Härterkomponente zurückzuführen.

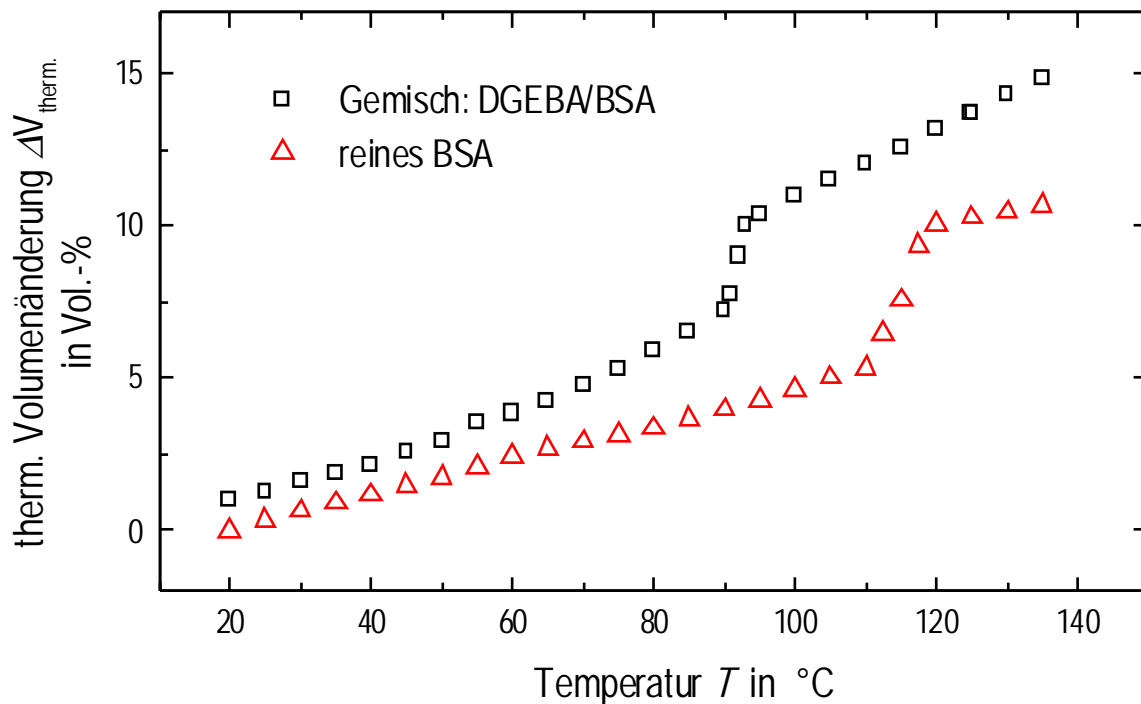


Abb. 7.2: Volumen von Bernsteinsäureanhydrid (BSA) **30** und dem Epoxidharz-System DGEBA/BSA im Verhältnis 120 g : 65 g als Funktion der Temperatur (Heizrate $\beta = 1 \text{ K/min}$).

Die Härtung des Epoxidharz-Systems erfolgt mit dem Beschleuniger 2,4-EMI. In der oberen Hälfte von *Abb. 7.3* ist die Gesamtvolumenänderung des Epoxidharz-Systems für unterschiedliche Härtungstemperaturen dargestellt. Die dazugehörigen Temperaturverläufe der Proben sind in der unteren Hälfte von *Abb. 7.3* zu sehen. Man erkennt, daß sich die Proben selbst erwärmen. Da die Härtung bei einer Heizzellentemperatur von 90 °C nahezu iso-

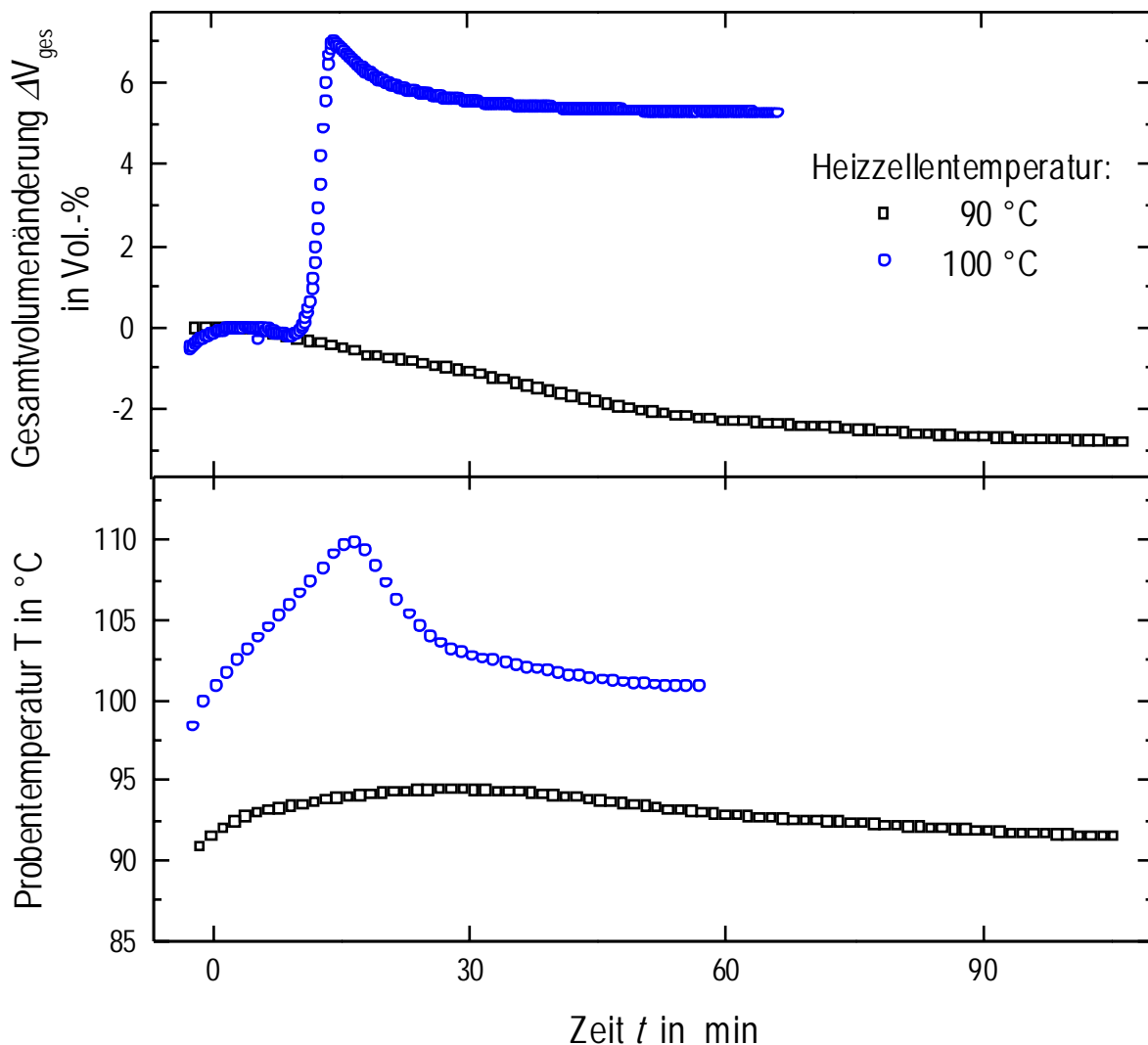


Abbildung 7.3: Zeitliche Verläufe der Änderung des Gesamtvolumens und der Proben­temperatur des Epoxidharz-Systems DGEBA/BSA/2,4-EMI im Verhältnis 120 g : 65 g : 100 g : 2,4 g für verschiedene Härtungstemperaturen.

therm verläuft und die Proben­temperatur nicht über den Wert des Schmelzpunktes der Härterkomponente ansteigt, wird die Gesamtvolumenänderung der Reaktion überwiegend durch den Beitrag der Reaktionsschwindung der Homopolymerisation von Harzmolekülen (Etherbildung) verursacht. Bei einer Heizzellentemperatur von 100 °C ist die Reaktionsgeschwindigkeit der Etherbildung zu Beginn der Reaktion höher, so daß es zu einer starken Eigenerwärmung der Probe kommt und das kristallin vorliegende

Bernsteinsäureanhydrid schmilzt. Das Schmelzen der Härterkomponente bewirkt eine starke Volumenexpansion nach einer Reaktionszeit von etwa 12 min. Der Schmelzvorgang wurde mit lichtmikroskopischen Aufnahmen nachgewiesen und ist in *Abb. 7.4* dargestellt. Im Anschluß an den Schmelzvorgang verläuft die Reaktion zwischen Harz- und Härterkomponente nach einer Stufenpolymerisation, bei der sich die Harzkomponente alternierend mit der Härterkomponente umsetzt (Esterbildung). Dadurch nimmt das Volumen der Probe wieder ab, bis die Reaktion endet. Da die Reaktion unter diesen Bedingungen nichtisotherm verläuft, sind die Beiträge der Volumenexpansion des Schmelzvorgangs und der Reaktionsschwindungen der Etherbildung und Esterbildung von einem nichtisothermen Volumenbeitrag überlagert.

In *Abb. 7.4* sind licht- und rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Proben vor, während und nach der Reaktion für Heizzellentemperaturen von 90 und 100 °C dargestellt. Man erkennt in den lichtmikroskopischen Aufnahmen des Epoxidharz-Systems vor der Reaktion, daß die Härterkomponente in Form von fein verteilten kristallinen Nadeln in der Harzkomponente vorliegt. Nach einer Reaktionszeit von etwa 12 min sieht man bei 100 °C, daß die kristallinen Nadeln aus Bernsteinsäureanhydrid schmelzen, während bei 90 °C kein Schmelzvorgang beobachtet wird. Nach Beendigung der Reaktion wird in den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen deutlich, daß die kristalline Härterkomponente bei 90 °C weder geschmolzen ist noch reagiert hat, während bei 100 °C eine homogene Endstruktur zu erkennen ist. Inwiefern sich die Härterkomponente noch nach dem Schmelzen mit den Monomeren der Harzkomponente mischen konnte, ist nicht bekannt. Aus den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen wird gefolgert, daß die kristalline Härterkomponente bei höheren Temperaturen vollständig schmilzt und mit der Harzkomponente reagiert. Die Mikroskopieaufnahmen belegen, daß die Gesamtvolumenänderung der annähernd isotherm verlaufenden Härtungsreaktion bei 90 °C dagegen hauptsächlich durch die Reaktionsschwindung von Harzmolekülen verursacht wird. Allerdings sind Teile des Härters mit Sicherheit in der Harzkomponente gelöst und tragen ebenfalls zur Reaktion bei.

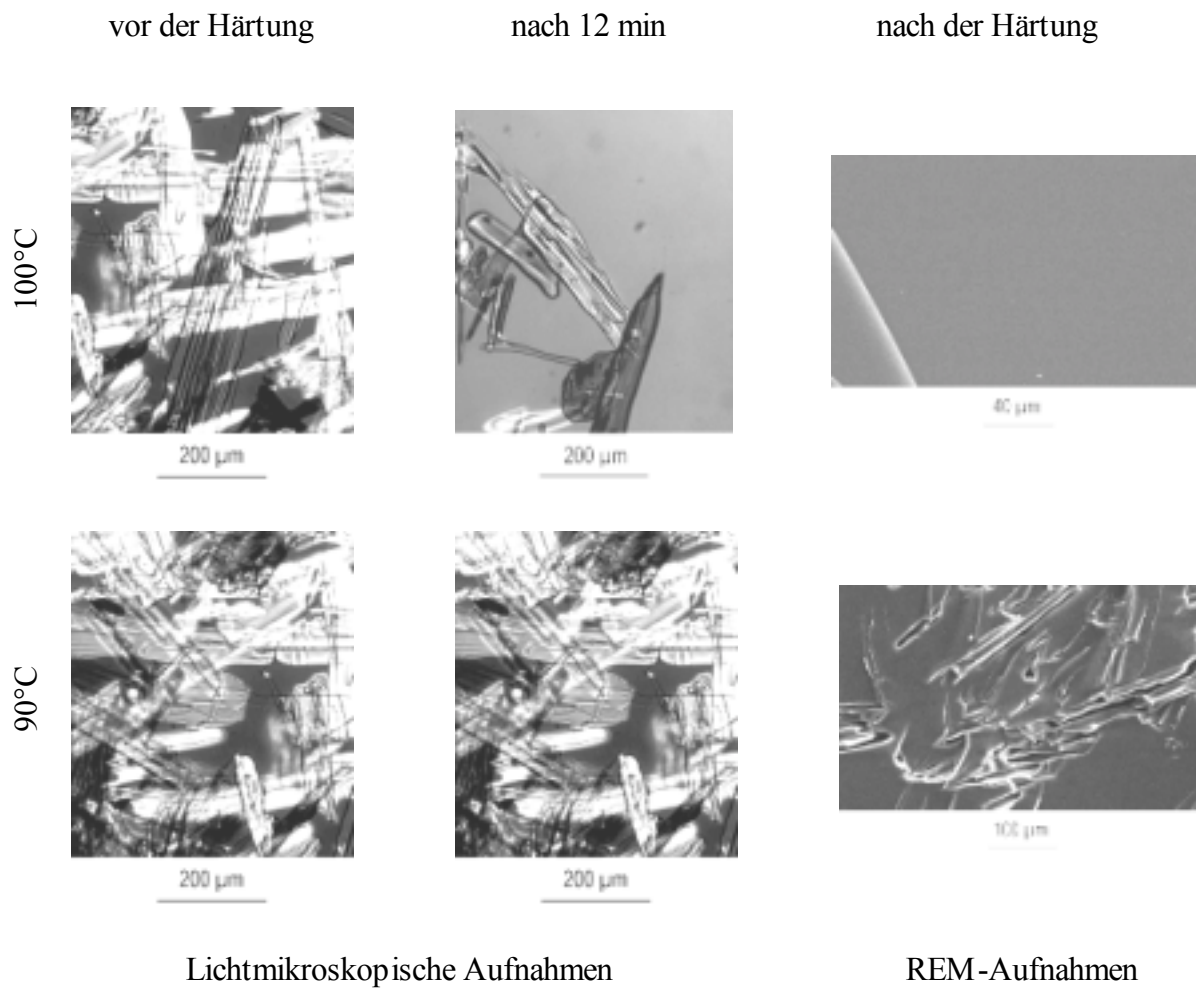
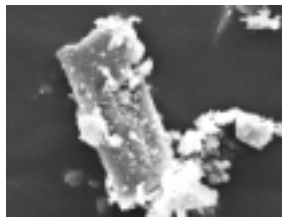
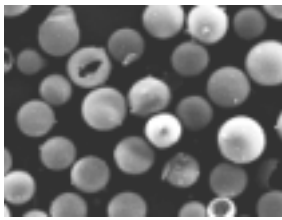
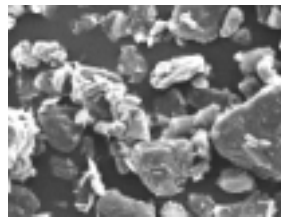
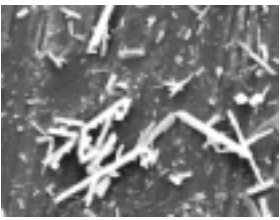


Abb. 7.4: Licht- und rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des Epoxidharz-Systems DGEBA/BSA/2,4-EMI im Verhältnis 120 g : 65 g : 2,4 g für verschiedene Heizzellentemperaturen vor, während und nach der Härtung bei 90 °C und 100 °C.

8 Modellsystem mit anorganischen Füllstoffen

Im folgenden wird das Reaktionsschwindungsverhalten eines Epoxidharz-Systems unter Zugabe von mineralischen Füllstoffen untersucht. Es wurden ausschließlich Füllstoffe verwendet, deren Oberflächen nicht behandelt wurden. Sie werden als ‚inaktive‘ Füllstoffe bezeichnet [129]. Da im Verbundsystem aus Epoxidharz und Füllstoff der Füllstoff in Abhängigkeit von seinen Eigenschaften (Teilchengröße, -form, Konzentration im Polymeren, Zustand der Teilchenoberfläche) die Polymereigenschaften beeinflusst [131], wird das Reaktionsschwindungsverhalten des Modellsystems hinsichtlich dieser Eigenschaften betrachtet. *Tab. 8.1* zeigt die verschiedenen Teilchenformen der verwendeten mineralischen Füllstoffe. Als Vertreter für kubische bzw. quaderförmige Teilchen dienten Dolomit und Kalkstein, während silikatische Mikro-Hohlkugeln für kugelförmige Teilchen, Talk für Plättchen und Wollastonit Nadeln verwendet wurden.

Tab. 8.1: *Darstellung der Teilchenformen mineralischer Füllstoffe mittels rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen (Dimensionen siehe Tab.8.2).*

			
Quader/Kubus	Kugel	Plättchen	Nadel
Kalkstein/Dolomit	Silikatische Mikro-Hohlkugeln	Talk	Wollastonit

In *Tab. 8.2* sind die mittleren Teilchengrößen, die Größenverteilung der Teilchen durch den oberen Schnitt und der prozentuale Teilchenanteil unterer Größe sowie die Dichten der in *Tab. 8.1* gezeigten mineralischen Füllstoffe beschrieben. Detailliertere Angaben zu den physi-

Tab. 8.2: Firmenbezeichnung und Eigenschaften der verschiedenen mineralischer Füllstoffe der Fa. OMYA.

Füllstoff	Mittlerer Teilchendurch- messer $d(50\%)$ in μm	Oberer Schnitt $d(98\%)$	Unterer Teilchenanteil ($d < x \mu\text{m}$) in %	Dichte δ in g/cm^3
Kalkstein: [$\geq 98\% \text{CaCO}_3$]				
Calibrite-OG	22,0	70	29 ($x = 12$)	2,70
OMYA-BL	5,5	30	24 ($x = 2$)	2,70
Hydrocarb-OG	1,6	7	36 ($x = 1$)	2,70
Dolomit: [$\geq 99\% \text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$]				
Mikrodol-A-325	10,0	39	8 ($x = 0,7$)	2,85
Silikat. Mikro-Hohlkugel: [27-33% Al_2O_3 , 55-65% SiO_2 max. 4 % Fe_2O_3], Wandstärke: 5-10% des Durch-messers, Gasfüllung: 30% N_2 70% CO_2				
Fillite-85/7	5-85	-	-	0,6-0,8
Talk: 31% MgO , 60% SiO_2 , 2,2% FeO , 0,5% Al_2O_3				
Finntalc-M15	4,5	22	20 ($x = 2$)	2,75
Finntalc-M30	9,0	-	-	2,75
Finntalc-M40	15,0	45	6 ($x = 2$)	2,75
Wollastonit: 53% SiO_2 , 44% CaO , 0,8% Al_2O_3 , 0,6% MgO				
FW-325	4,5	-	-	2,92
FW-635	9,0	-	-	2,92
FW-200	13,0	-	-	2,92

kalischen Eigenschaften dieser Füllstoffe sind in den technischen Datenblättern unter den in *Tab. 8.2* aufgeführten Firmenbezeichnungen der Stoffe bei der Fa. OMYA erhältlich.

In *Abb. 8.1* ist das Schwindungsverhalten des Modellsystems für unterschiedliche Konzentrationen des mineralischen Füllstoffes CalibriteOG im Polymeren dargestellt. Bei diesem Füllstoff handelt sich um Kalkstein mit einer quaderartigen Form und einem mittleren Äquivalentdurchmesser von 22 μm . Man erkennt, daß sich die zeitlichen Verläufe der Reaktionsschwindung mit zunehmendem Gewichtsanteil des Füllstoffes nicht ändern, während die Werte der Reaktionsschwindung mit zunehmendem Gewichtsanteil des Füllstoffes abnehmen. Die Abhängigkeit der Reaktionsschwindungswerte vom Volumenanteil des Füllstoffes ist im oberen linken Diagramm von *Abb. 8.1* zu sehen. Der Zusammenhang zwischen Gewichtsanteil $\Gamma_{\text{Füll}}$ und Volumenanteil $\phi_{\text{Füll}}$ des Füllstoffes ist durch Gleichung (8.1) gegeben [130]:

$$\phi_{\text{Füll}} = \frac{\Gamma_{\text{Füll}} \cdot \rho_{\text{Harz}}}{\Gamma_{\text{Füll}} \cdot \rho_{\text{Harz}} + (1 - \Gamma_{\text{Füll}}) \cdot \rho_{\text{Füll}}} \quad (8.1)$$

mit $\rho_{\text{Harz}} = 1,12 \text{ g/cm}^3$ als Dichte des Epoxidharz-Systems und $\rho_{\text{Füll}} = 2,7 \text{ g/cm}^3$ als Dichte des Füllstoffes. Es ist deutlich zu erkennen, daß die Reaktionsschwindungswerte nicht linear mit zunehmendem Volumenanteil abnehmen, sondern ein Plateau bei 15 bis 17 Vol.-% erreichen. Um eine Erklärung für dieses Verhalten zu finden, wurden kalorimetrische Untersuchungen durchgeführt. Aus ihnen geht hervor, daß weder die Reaktionsenthalpie noch die Reaktionskinetik des Epoxidharz-Systems durch den Gewichtsanteil des Füllstoffes verändert werden. Auch der Endumsatz des Epoxidharz-Systems zeigt keine Abhängigkeit vom Gewichtsanteil des Füllstoffes und liegt für eine Härtungstemperatur von 80 °C bei etwa 81%. Somit kann ausgeschlossen werden, daß eine Änderung des Reaktionsmechanismus oder des Umsatzes des Epoxidharz-Systems für den ungewöhnlichen Verlauf der Schwindungswerte in Abhängigkeit vom Volumenanteil des Füllstoffes verantwortlich ist.

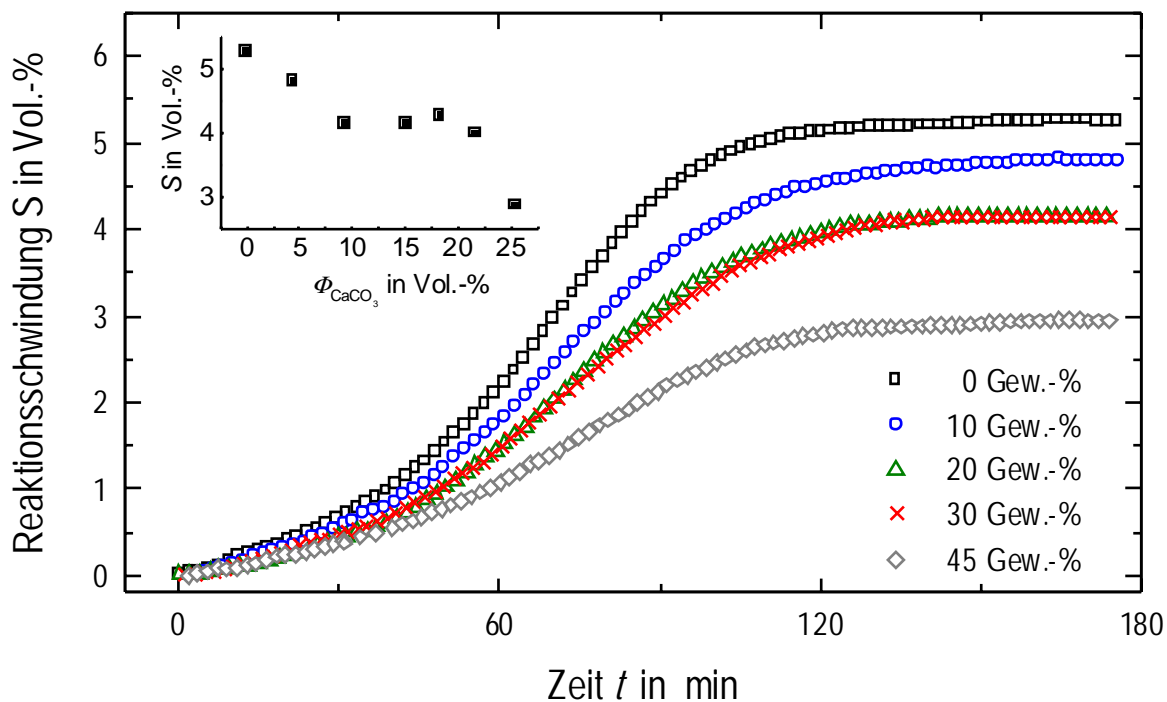


Abb. 8.1: Zeitliche Verläufe der Reaktionsschwindigkeit des Epoxidharz-Systems DGEBA/HHPA/2,4-EMI im Verhältnis 120 g : 100 g : 2,4 g als Funktion des Gewichtsanteils des Füllstoffes Calibrite OG (Kalkstein) bei einer Härtungstemperatur von 80 °C. Im oberen linken Diagramm sind die Endwerte der Reaktionsschwindigkeit als Funktion des Volumenanteils des Füllstoffes dargestellt.

Abb. 8.2 zeigt die auf den Umsatz normierten Verläufe der Reaktionsschwindigkeit des Epoxidharz-Systems für verschiedene Gewichtsanteile des Füllstoffes. Dabei wird für sämtliche Gewichtsanteile des Füllstoffes ein linearer Zusammenhang zwischen der Reaktionsschwindigkeit und dem Umsatz gefunden. Folglich kann die Bildung von Poren und Hohlräumen oder das Auftreten von Grenzflächenfehlern zwischen dem Polymeren und dem Füllstoff ausgeschlossen werden, da diese sicherlich erst gegen Ende der Reaktion auftreten und dadurch ein Abweichen vom linearen Verlauf der auf den Umsatz normierten Reaktionsschwindigkeit verursachen würden. Auch die zu Beginn der Reaktion auftretende

Sedimentation des Füllstoffes beeinflusst den Reaktionsschwindungsverlauf des Epoxidharzes offensichtlich nicht. Unterlegt wird diese Aussage durch die gleiche Abhängigkeit des Verhaltens der Reaktionsschwindung des Epoxidharz-Systems vom Volumenanteil eines weiteren Füllstoffes aus Kalkstein (Hydrocarb OG), der wegen seines kleinen mittleren Teilchendurchmessers von 1,6 μm nicht sedimentiert.

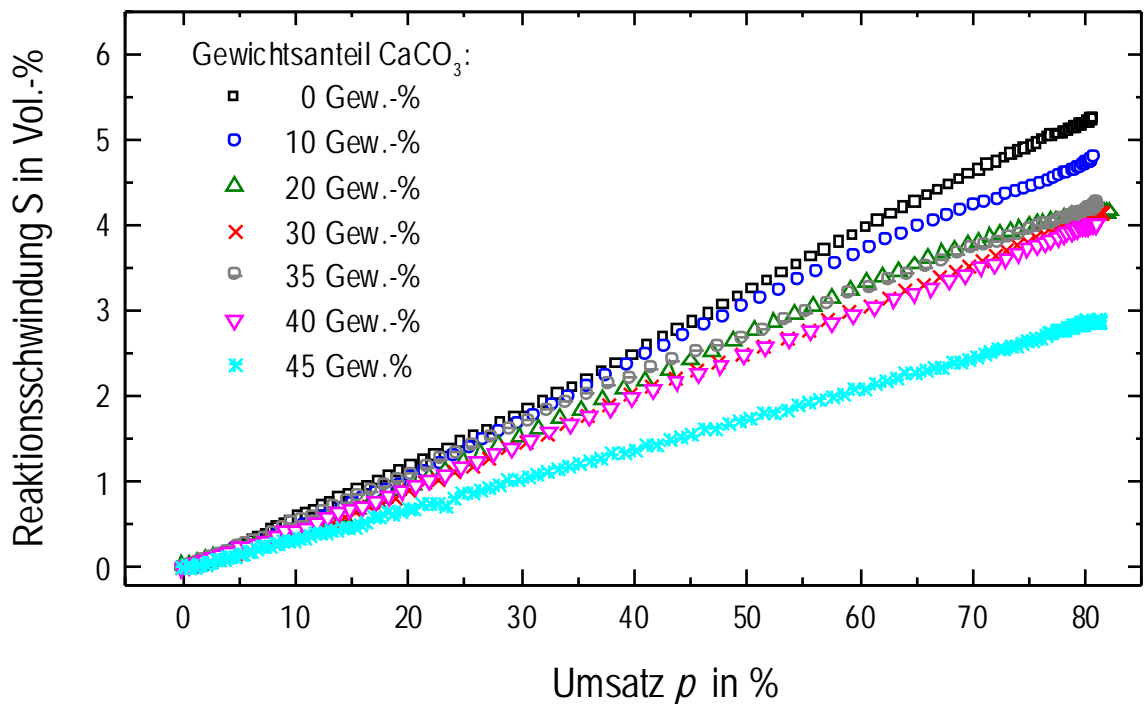


Abb. 8.2: Abhängigkeit der Reaktionsschwindung des Epoxidharz-Systems DGEBA/HHPA/ 2,4-EMI im Verhältnis 120 g : 100 g : 2,4 g vom Umsatz für verschiedene Gewichtsanteile des Füllstoffes Calibrite OG (Kalkstein). Die Härtungstemperatur beträgt 80 °C.

In Abb. 8.3 sind Reaktionsschwindungsendwerte des Epoxidharz-Systems in Abhängigkeit vom Volumenanteil des Füllstoffes für verschiedene Kalksteine dargestellt. Die Füllstoffe besitzen unterschiedliche Teilchendurchmesser. Zum Vergleich ist die berechnete Abnahme der Reaktionsschwindungsendwerte für ein ideal ausgehärtetes, gefülltes Harz in

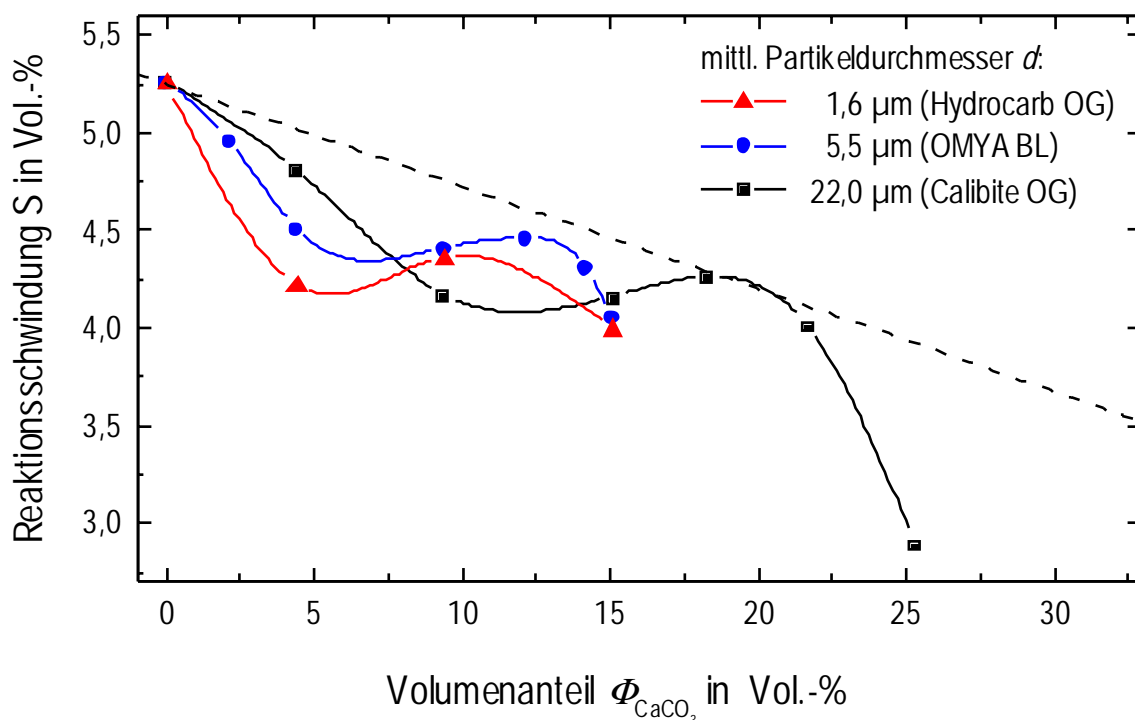


Abb. 8.3: Endwerte der Reaktionsschwindung des Epoxidharz-Systems DGEBA/HHPA/2,4-EMI im Verhältnis 120 g : 100 g : 2,4 g in Abhängigkeit des Volumenanteils der Füllstoffe aus Kalkstein, die unterschiedliche Teilchendurchmesser besitzen. Die gestrichelte Linie gibt den nach Gleichung (8.2) berechneten Verlauf der Reaktionsschwindungsendwerte des ideal gehärteten gefüllten Epoxidharz-Systems wieder.

Abhängigkeit vom Volumenanteil des Füllstoffes nach Gleichung (8.2) in Form einer gestrichelten Linie eingezeichnet.

$$S_{\text{gefüllt}} = S_{\text{Harz}} \cdot (1 - \Phi_{\text{Füll}}) \quad (8.2)$$

mit $S_{\text{gefüllt}}$ als Reaktionsschwindung des gefüllten Harzes, S_{Harz} als Reaktionsschwindung des Reinharzes und $\phi_{\text{Füll}}$ als Füllstoffvolumenanteil.

Man erkennt, daß für das Epoxidharz-System die Abhängigkeit der Reaktionsschwindungswerte vom Volumenanteil des Füllstoffes für alle hier gezeigten Füllstoffe ähnlich ist. Zunächst nehmen mit steigendem Volumenanteil des Füllstoffes die Endwerte der Reaktionsschwindung ab. Nach Durchlaufen eines lokalen Minimums und eines lokalen Maximums ist eine weitere Abnahme zu beobachten. Ein Vergleich mit der berechneten Kurve für ein ideal gehärtetes gefülltes Harz zeigt, daß die experimentell bestimmten Reaktionsschwindungswerte vor und nach dem lokalen Maximum deutlich niedriger liegen. Es wird angenommen, daß diese unerwartete stärkere Abnahme der Reaktionsschwindungswerte in engem Zusammenhang mit der Bildung von Grenzflächen-(Übergangs)-Schichten zwischen Füllstoffoberfläche und Polymermatrix steht. So betrachtet Solomko wegen der chemischen und physikalischen Wechselwirkungen zwischen Füllstoffen und Harz ein gefülltes Polymeres als ein Dreiphasensystem [132]. Die darin enthaltenen Phasen sind der Füllstoff, die Polymerphase, die durch den Füllstoff keine Veränderung erfährt, und die Zwischenphasenschicht, deren Charakter in der Regel unbekannt ist. Mit diesem Modell soll zum Ausdruck gebracht werden, daß eine Polymerphase mit bestimmter Dicke auf der Oberfläche der Füllstoffteilchen existiert, die einen Übergang vom Füllstoffteilchen zur nichtmodifizierten Polymerphase darstellt. Die Dicke dieser Zwischenphasenschicht beträgt je nach Polymer-Füllstoff-Komposition zwischen 0,001 und 120 μm . Mit zunehmender Schichtdicke, die wesentlich von der Partikelgröße und -form und vom Grad der Aggregation abhängt, wird ihr Einfluß auf die Eigenschaften des Polymeren größer werden. Da bekannt ist, daß die Beweglichkeit von Makromolekülen sowohl bei schwacher als auch bei starker Wechselwirkung des Polymeren mit der Füllstoffoberfläche verringert wird [131] und der Füllstoff gleichzeitig die Strukturbildung des Polymeren stört, entstehen in der Übergangsschicht übermolekulare Strukturen mit geringerer Netzwerkdicke als in der unbeeinflussten Polymermatrix. Eine Übertragung dieser Modellvorstellung auf das Schwindungsverhalten des hier untersuchten gefüllten Epoxidharz-Systems gibt eine schlüssige Erklärung für den Verlauf der Reaktionsschwindungswerte in Abhängigkeit vom Volumenanteil des Füllstoffes. Diese Modellvorstellung ist schematisch in *Abb. 8.3* dargestellt. Bei niedrigen Füllmengen wird der Abstand zwischen den einzelnen Füllstoffteilchen groß sein (Bereich I), so daß jedes Teilchen von einer eigenen Übergangsschicht ähnlich einer

Lyosphäre² vollständig umgeben ist. Wegen der geringeren Netzwerkdicke des Polymeren in der Übergangsschicht wird der resultierende Endwert der Schwindung entsprechend dem Gesamtvolumen der Übergangsschicht niedriger sein, als für ein ideal gehärtetes gefülltes Epoxidharz-System zu erwarten ist.

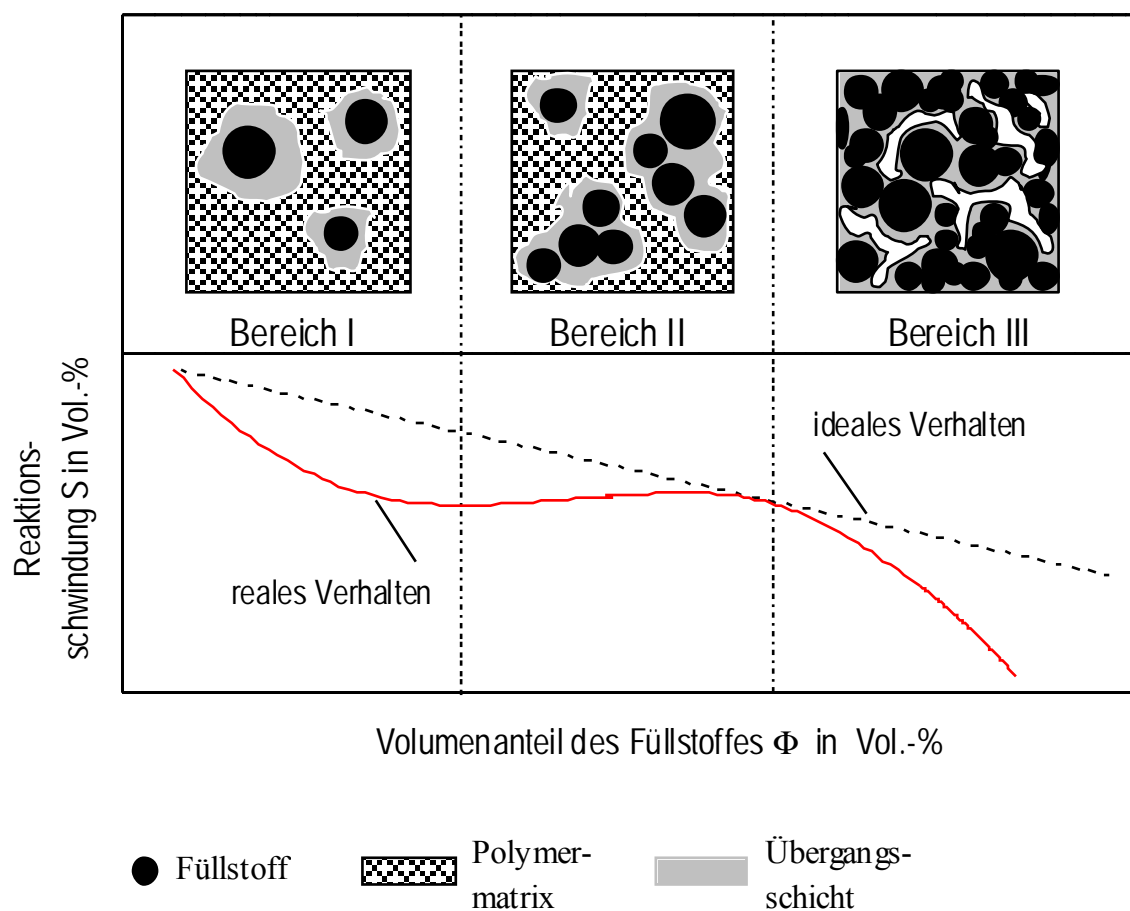


Abb. 8.3: Modellvorstellung zur Beschreibung des Reaktionsschwindungsverhaltens von Epoxidharz-Systemen in Abhängigkeit vom Volumenanteil eines mineralischen Füllstoffes.

² Unter Lyosphäre versteht man die ein Teilchen umgebende gequollene oder gelöste Zone.

Bei weiterer Zunahme der Füllmenge wird dieser Effekt zunächst stärker, bis sich die einzelnen Teilchen so weit nähern, daß ihre Übergangsschichten miteinander in Wechselwirkung treten (Bereich II). Teilen sich nun mehrere Füllstoffteilchen eine Übergangsschicht, so nimmt das Volumen dieser Schicht bezogen auf die Anzahl der Füllstoffteilchen ab. Dies hat zur Folge, daß der Effekt der zusätzlichen Schwindungsreduzierung, der durch das Gesamtvolumen der Übergangsschicht mit geringer Netzwerkdichte verursacht wird, kleiner wird. Oberhalb einer bestimmten Füllstoffkonzentration reicht die vorliegende Harzmenge nicht mehr aus, um die gesamte Oberfläche der Füllstoffteilchen zu benetzen (Bereich III). Dann bildet sich eine dichte Packung mit Füllstoffteilchen, in deren Hohlräumen die Reaktion des Epoxidharz-Systems keinen Beitrag zur Reaktionsschwindung liefern kann. Daher nimmt der Schwindungsendwert in diesem Bereich deutlich stärker ab. Dieser Bereich ist in rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen in *Abb. 8.4* an der starken Zunahme der Rauigkeit der Bruchoberfläche des Epoxidharz-Systems, das mit 15 Vol.-% Hydrocarb OG gefüllt ist, zu erkennen. Im Vergleich dazu ist die Bruchoberfläche des mit 4,5 Vol.-% gefüllten Systems wesentlich glatter.

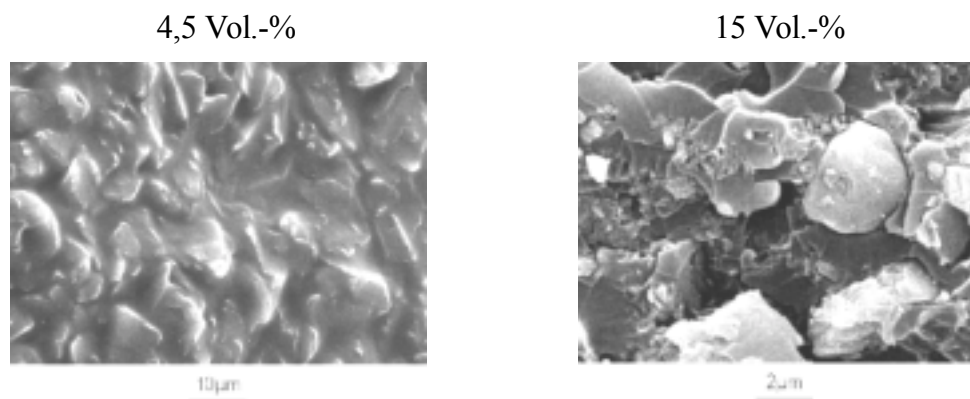


Abb. 8.4: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Bruchoberflächen des gehärteten Epoxidharz-Systems, das mit 4,5 und 15 Vol.-% Hydrocarb OG gefüllt ist.

Die Verschiebung des lokalen Maximums der Reaktionsschwindungsendwerte zu geringeren Volumenanteilen des Füllstoffes durch eine Abnahme des mittleren Teilchendurchmessers wird durch diese Modellvorstellung ebenfalls richtig beschrieben. Bei gleichem Füllstoff-

gehalt ist der mittlere Teilchenabstand eines Füllstoffes mit kleinerem mittlerem Teilchendurchmesser aufgrund der größeren Teilchenzahl geringer, was zur Folge hat, daß das lokale Maximum bei niedrigeren Volumenanteilen des Füllstoffes auftritt.

In Abb. 8.5 wird untersucht, wie sich verschiedene Teilchenformen (Quader, Kugel, Plättchen und Nadel) von Füllstoffen auf den Verlauf der Reaktionsschwindungswerte des

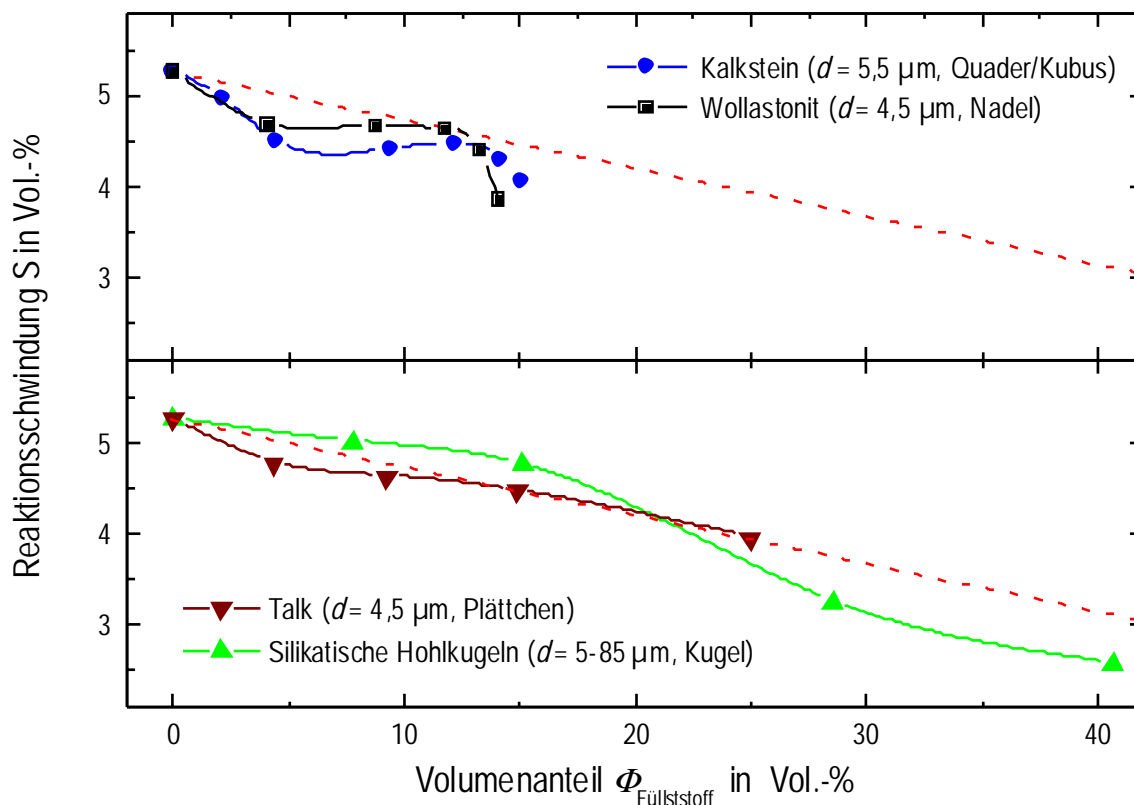


Abb. 8.5: Endwerte der Reaktionsschwindigkeit des Epoxidharz-Systems DGEBA/HHPA/2,4-EMI in Verhältnis 120 g : 100 g : 2,4 g in Abhängigkeit vom Volumenanteil der Füllstoffe aus Kalkstein (OMYA-BL), Wollastonit (FW-325), Talk (Finntalc-M15) und silikatischen Mikro-Hohlkugeln (Fillite-85/7). Die Teilchengröße und -form der Füllstoffe ist in der Abbildung angegeben. Die gestrichelte Linie gibt den nach Gleichung (8.2) berechneten Verlauf der Schwindungswerte des ideal gehärteten gefüllten Epoxidharz-Systems wieder.

Epoxidharz-Systeme als Funktion der Volumenanteile der Füllstoffe auswirken. Um die vorliegenden Teilchenformen miteinander vergleichen zu können, wurde darauf geachtet, daß etwa gleich große Teilchen verwendet wurden. Es zeigt sich im Reaktionsschwindungsverlauf, daß die untersuchten Füllstoffe eine "Strukturaktivität" besitzen. Während die Reaktionsschwindungen der mit Kalkstein (Quader/Kubus) und Wollastonit (Nadel) gefüllten Epoxidharz-Systeme denselben, schon zuvor beschriebenen Verlauf zeigen, weichen die Reaktionsschwindungsendwerte der mit Talk (Plättchen) und Hohlkugeln (Kugel) gefüllten Epoxidharz-Systeme deutlich davon ab. Das mit Talk gefüllte Epoxidharz-System zeigt zunächst bis zu einem Volumenanteil von etwa 12 Vol.-% das gleiche Reaktionsschwindungsverhalten wie die mit Kalkstein und Wollastonit gefüllten Systeme. Für höhere Füllstoffanteile hingegen verhält sich das mit Talk gefüllte System wie ein ideal schwindendes gefülltes Harz. Vermutlich bilden die Plättchen bei Volumenanteilen oberhalb von 12% eine Schichtstruktur, zwischen der sich sehr wenig Harz befindet. Die dadurch hervorgerufene Verringerung der Teilchenoberfläche könnte der Grund für dieses ideale Verhalten sein. Das mit Hohlkugeln gefüllte System zeigt zu Beginn ein abweichendes Verhalten gegenüber der Reaktionsschwindung der mit Kalkstein und Wollastonit gefüllten Systeme, während die Verläufe der Schwindungsendwerte bei hohen Füllstoffgehalten ähnlich sind. Bis zu einem Volumenanteil von 20 Vol.-% liegen die Endwerte über denen eines ideal schwindenden gefüllten Systems. Anhand von mikroskopischen Untersuchungen konnte nachgewiesen werden, daß einige Hohlkugeln beim Einrühren zerbrochen sind. Es ist anzunehmen, daß die damit verbundene Zunahme der Dichte der Grund für dieses Reaktionsschwindungsverhalten ist.

Abb. 8.5 zeigt die Abhängigkeit der Reaktionsschwindungsendwerte des Epoxidharz-Systems von den mittleren Teilchendurchmessern der Füllstoffe Kalkstein, Wollastonit und Talk. Der Volumenanteil der Füllstoffe beträgt jeweils 10 Vol.-%. Es fällt auf, daß die Schwindungsendwerte der gefüllten Epoxidharz-Systeme ausnahmslos mit steigendem mittleren Teilchendurchmesser der Füllstoffe zunehmen. Bedenkt man, daß die auf das Volumen der Füllstoffe bezogene Teilchenoberfläche mit abnehmender mittlerer Teilchengröße zunimmt, wird die Zunahme der Schwindungsendwerte mit steigender Teilchengröße verständlich. Als Folge der größeren Oberfläche kleinerer Füllstoffteilchen nimmt auch das Volumen der Übergangsschicht zwischen Füllstoff und unbeeinflusster Polymermatrix zu, sofern der Füllstoff im Harz dispers verteilt ist und die Harzmenge

ausreicht, um die gesamte Oberfläche des Füllstoffes zu benetzen. Aufgrund der geringeren Netzwerkdicke der Übergangsschicht nimmt der Endwert der Reaktionsschwindung des Epoxidharz-Systems mit kleiner werdendem mittleren Teilchendurchmesser des Füllstoffes ab. Ein Vergleich der Schwindungsendwerte der verschiedenen Füllstoffe mit gleichem mittleren Teilchendurchmesser zeigt, daß der kubus- bzw. quaderförmige Füllstoff Kalkstein die geringste Schwindung erzeugt, während Wollastonit (Nadeln) und Talk (Plättchen) höhere, aber ungefähr gleich große Reaktionsschwindungen hervorrufen. Weiterhin fällt auf, daß der Füllstoff, welcher bei gleichem Volumenanteil zur geringsten Schwindung im Epoxidharz-System führt (Kalkstein), die größte Abhängigkeit von der mittleren Teilchengröße zeigt.

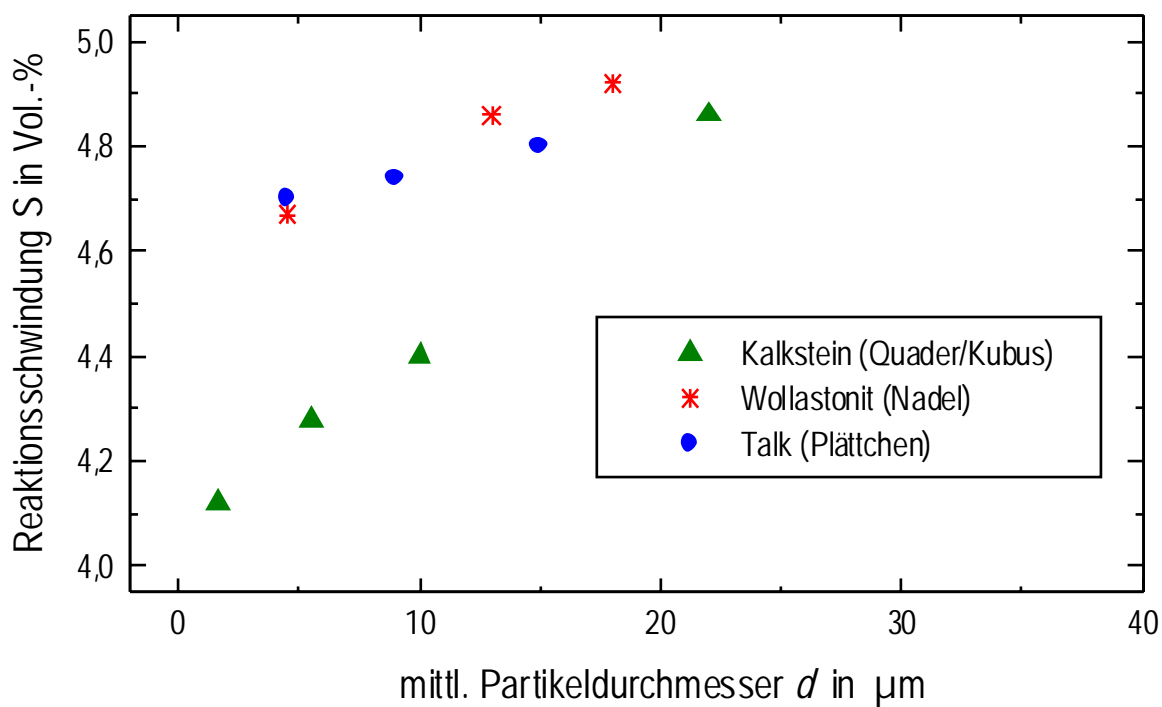


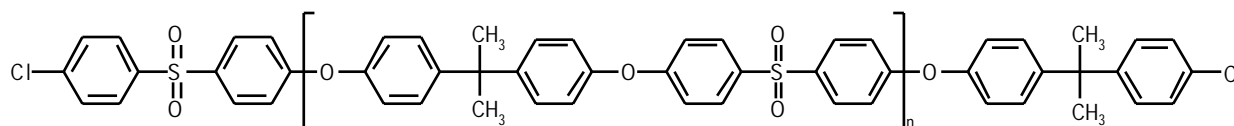
Abb. 8.5: *Abhängigkeit der Endwerte der Reaktionsschwindung des Epoxidharz-Systems DGEBA/HHPA/2,4-EMI im Verhältnis 120 g : 100 g : 2,4 g vom mittleren Teilchendurchmesser der Füllstoffe Kalkstein, Wollastonit und Talk.*

9 Modellsystem mit thermoplastischen Füllstoffen

Thermoplastische Füllstoffe wirken sich auf die Netzwerkbildung, das Schwindungsverhalten und die mechanischen Eigenschaften des Epoxidharz-Systems (DGEBA/ HHPA/2,4-EMI) aus. Durch Zugabe von Füllstoffen soll eine Reduzierung der Reaktionsschwindung bei gleichzeitiger Verbesserung der Materialeigenschaften erreicht werden. Als thermoplastische Füllstoffe werden in dieser Arbeit Polysulfone (PSU) mit unterschiedlichen funktionellen Endgruppen verwendet. Dabei sind sämtliche Polysulfone, die freundlicherweise von Herrn Dr. Weber (BASF) zur Verfügung gestellt wurden, bei 80 °C mit den Komponenten des Epoxidharz-Systems mischbar.

9.1 Nichtreaktives Polysulfon

Zunächst wird von chlorterminiertem Polysulfon ausgegangen, das als nichtreaktiver Füllstoff zu betrachten ist. *Schema 9.1* zeigt die zugehörige Strukturformel.



Schema 9.1: Strukturformel des chlorterminierten Polysulfons. Molekulargewichte der in dieser Arbeit verwendeten Polysulfone: 1) $M_n = 3200$ g/mol, $M_w = 6500$ g/mol, Endgruppen: 99,8% Cl, 0,2% OH; 2) $M_n = 4900$ g/mol, $M_w = 11100$ g/mol, Endgruppen: 99,9% Cl, 0,1% OH; 3) $M_n = 5900$ g/mol, $M_w = 13800$ g/mol, Endgruppen: 97,2% Cl, 2,8% OH.

Um eine gute Verarbeitbarkeit des Gemisches aus den Komponenten des Epoxidharz-Systems und dem Polysulfon zu gewährleisten, sollte die Viskosität gering sein. Dies ist für industrielle Anwendungen von großer Bedeutung und wird durch den Einsatz von niedermolekularem Polysulfon erreicht. In dieser Arbeit wurde daher ausschließlich Polysulfone mit einem zahlenmittleren Molgewicht M_n im Bereich von 3200 bis 8300 g/mol verwendet.

Abb. 9.1 zeigt die Viskosität eines Gemisches aus den Komponenten des Epoxidharz-Systems und aus Polysulfon mit $M_n = 4900$ g/mol als Funktion des Gewichtsanteils an PSU bei 80 °C.

Man erkennt, daß die Viskosität zwar mit zunehmendem Gewichtsanteil an PSU exponentiell ansteigt, der Wert jedoch selbst bei 30 Gew.-% PSU mit 5 Pa·s niedrig ist (Frequenz: 6,4 Hz) und das Gemisch somit gut verarbeitet werden kann.

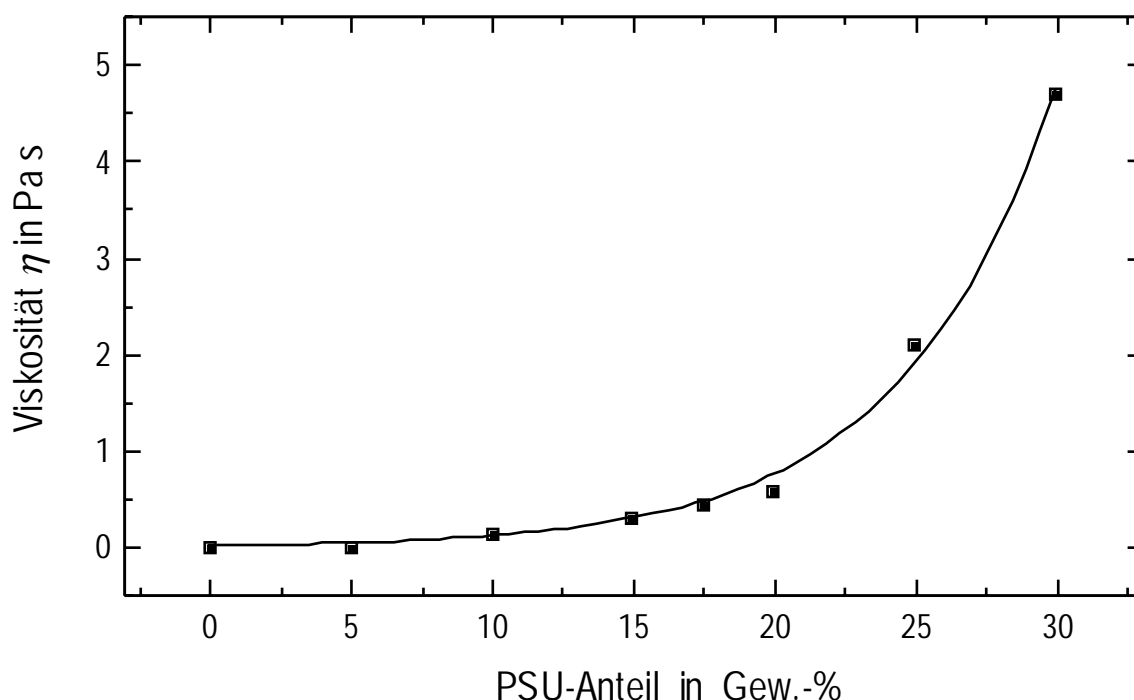


Abb. 9.1: Viskosität (dynamischer Modus) der Mischungen eines Epoxidharz-Systems DGEBA/HHPA/2,4-EMI im Verhältnis 120 g : 100 g : 2,4 g mit Polysulfon als Funktion des Gewichtsanteils des Polysulfons ($M_n = 4900$ g/mol, $M_w = 11100$ g/mol) bei 80 °C (Plattenabstand: 0,5 mm, Plattendurchmesser 25 mm, Frequenz: 6,4 Hz, Auslenkung 25%).

9.1.1 Phasendiagramm nach der Flory-Huggins-Theorie

Abb. 9.2 zeigt das rheologische Verhalten des oben eingeführten Blends mit einem Gewichtsanteil von 15 Gew.-% PSU während der Härtung bei 80 °C. Der zeitliche Verlauf der Viskosität kann in drei Bereiche eingeteilt werden: Die anfänglich niedrige Viskosität steigt mit zunehmender Reaktionszeit leicht. Sie erreicht ein lokales Maximum nach ungefähr 42 min, im Anschluß daran steigt sie deutlich stärker an. Im ersten Bereich liegt, wie das linke

Bild in Abb. 9.2 zeigt, eine homogene Mischung vor. Die Viskosität wächst infolge der

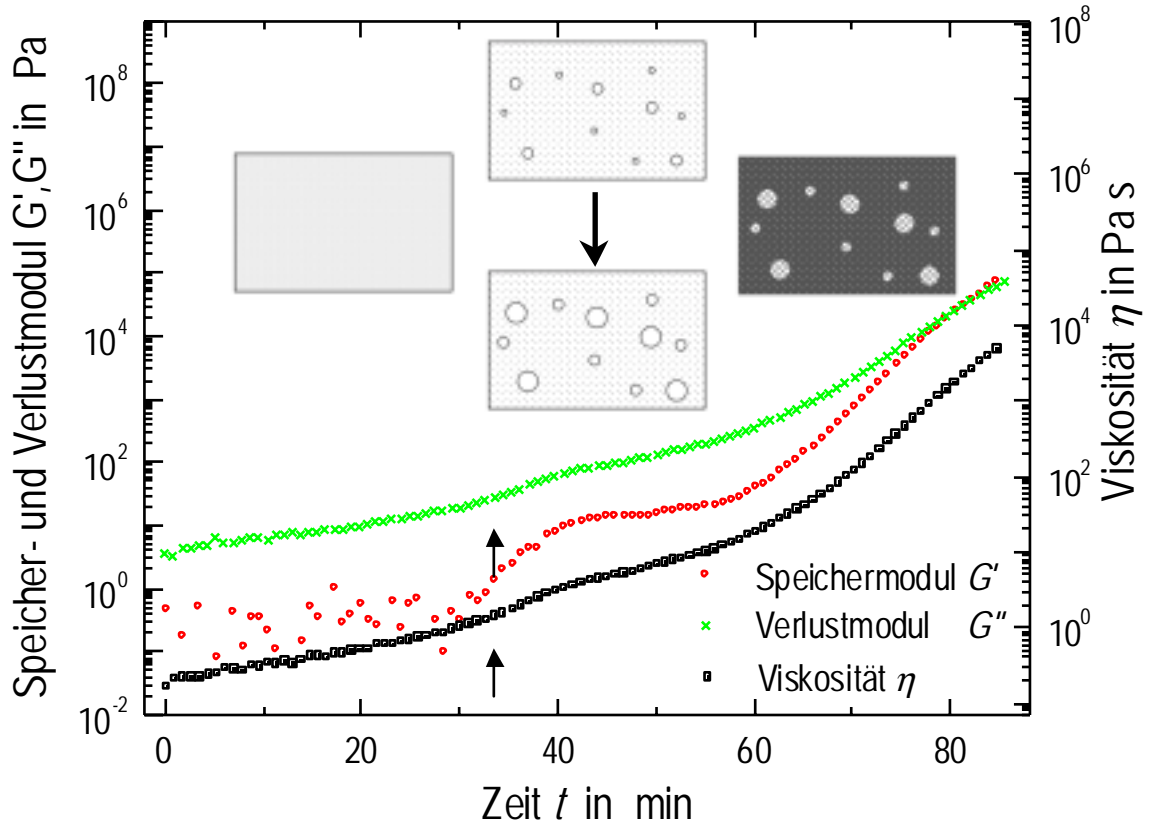


Abb. 9.2: Zeitlicher Verlauf der Viskosität (dynamischer Modus) sowie des Speicher- und Verlustmoduls während der Härtung des Epoxidharz-Systems DGEBA/HHPA/2,4-EMI im Verhältnis 120 g : 100 g : 2,4 g mit einem Gewichtsanteil von 15 Gew.-% Polysulfon ($M_n = 4900 \text{ g/mol}$, $M_w = 11100 \text{ g/mol}$) bei 80 °C (Plattenabstand: 0,5 mm, Plattendurchmesser: 25 mm, Frequenz: 6,4 Hz, Auslenkung: 25%).

mit der Reaktion verbundenen Zunahme des Molekulargewichtes des Epoxidharzes leicht an. Die im mittleren Bereich auftretende Viskositätsfluktuation ist darauf zurückzuführen, daß PSU auszufallen beginnt (Einsetzen der Phasenseparation bei ca. 33 min). Es bildet sich eine zweite, dispers verteilte Phase, deren Volumen mit zunehmender Reaktionszeit wächst (dargestellt in Abb. 9.2). Dies wird auch durch Untersuchungen mit der Lichtmikroskopie bestätigt (siehe Abb. 9.8). Die treibende Kraft der Phasenseparation ist die Abnahme des kombinatorischen Anteils der Mischungsentropie, die durch einen zunehmenden

Polymerisationsgrad der Epoxidoligomeren verursacht wird. Zu Beginn ist die Viskosität der polysulfonreichen Phase höher als die der epoxidreichen. Der Polysulfongehalt der epoxidreichen Phase nimmt wegen der Phasenseparation ab. Die Viskositätsfluktuation des Gemisches nach ca. 33 min wird deshalb auf die Viskositätsniedrigung der epoxidreichen Phase zurückgeführt. Der viskoelastische Beitrag der polysulfonreichen Phase ist demzufolge deutlich geringer als der der epoxidreichen Phase. Diese Aussage wird durch die weiterhin niedrigen Werte der Viskosität in diesem Bereich (unterhalb von 5 Pa·s) bestätigt. Während die Viskosität des Blends nicht sensibel auf das viskoelastische Verhalten der polysulfonreichen Phase reagiert, werden der Speicher- und Verlustmodul hauptsächlich durch die Viskoelastizität des Polysulfons beeinflusst. Allerdings ist zu bedenken, daß eine exakte Bestimmung des Speichermoduls zu Beginn der Reaktion aufgrund einer zu geringen Meßgenauigkeit des Gerätes nicht möglich ist. Zum Zeitpunkt der Phasentrennung nimmt der Speichermodul sprunghaft zu, bleibt jedoch weiterhin unterhalb des Wertes des Verlustmoduls. Dieser sprunghafte Anstieg wird durch das Entstehen der hochviskosen, polysulfonreichen Phase verursacht. Der elastische Anteil am rheologischen Verhalten des Gemisches überwiegt zwar zu diesem Zeitpunkt, der viskose Anteil ist jedoch weiterhin vorhanden. Im dritten Bereich tritt die Gelierung des Epoxidharz-Systems ein (nach ca. 80 min). Sie wird durch den Kreuzungspunkt von G' und G'' definiert [132,133] und ist im rechten Bild in Abb. 9.2 schematisch dargestellt. Die zeitlichen Verläufe der Viskosität und der Moduln zeigen, daß die Phasenseparation deutlich früher als die Gelierung des Epoxidharz-Systems einsetzt. Die Viskositätsmessungen übernahm freundlicherweise Herrn M. Wenzel im DKI.

Das Phasendiagramm dieses Systems wird mit Hilfe der Anfangszeiten der Phasenseparation bestimmt, die durch die Zeitpunkte des sprunghaften Anstiegs des Speichermoduls erhalten werden. Sie stimmen mit den Zeiten aus lichtmikroskopischen Untersuchungen und Lichtstreuexperimenten überein. In Abb. 9.3 ist die Trübungskurve (*cloud point curve*) des polysulfonhaltigen Epoxidharz-Systems als Funktion des Volumenbruches des Polysulfons dargestellt³. Des weiteren sind die nach der Flory-Huggins-Theorie an die Trübungskurve angepaßte Binodale und Spinodale in das Phasendiagramm eingezeichnet (siehe dazu Abschnitt 2.5.2). Dazu wird von der vereinfachten Annahme einer quasibinären Mischung ausgegangen. Der für dieses System ermittelte Phaseninversionspunkt liegt bei einem

³ Man spricht von einem Trübungspunkt, wenn eine Probe zu Beginn der Phasenseparation intransparent wird.

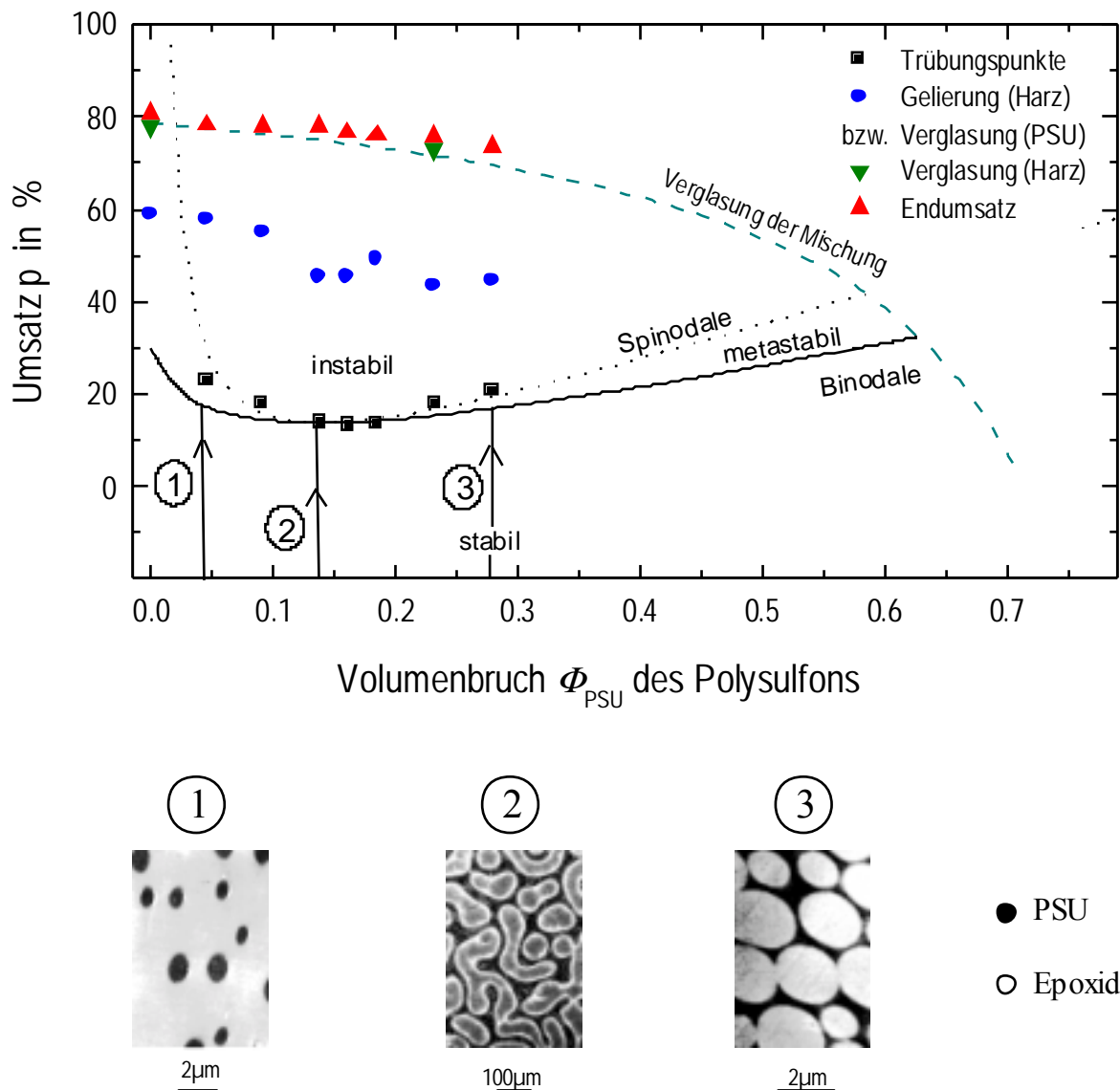


Abb. 9.3: Phasendiagramm eines Gemisches aus dem Epoxidharz-System *DGEBA/HHPA/2,4-EMI* im Verhältnis 120 g : 100 g : 2,4 g und Polysulfon ($M_n = 4900 \text{ g/mol}$, $M_w = 11100 \text{ g/mol}$) bei 80 °C. Es sind die Gellierungs-, Verglasungs- und Endumsätze des Systems eingetragen. Aufnahme 2 ist eine lichtmikroskopische Aufnahme, 1 und 3 sind transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen gehärteter Proben nach 400 min.

Volumenbruch Φ_{PSU} von 13,8%. Der dazugehörige Umsatz beträgt 14,0%. Aufgrund der kokontinuierlichen Struktur (siehe mittlere TEM-Aufnahme in Abb. 9.3) kann davon ausgegangen werden, daß der kritische Punkt des Systems bei diesem Volumenbruch liegt. Der

mit Hilfe der Gleichungen (2.14) bis (2.17) (siehe Abschnitt 2.5.1) bestimmte Wechselwirkungsparameter beträgt $\chi = 0,552$, der berechnete zahlenmittlere Polymerisationsgrad des Polysulfons P_n ist 47. Es fällt auf, daß der experimentell bestimmte zahlenmittlere Polymerisationsgrad des Polysulfons ($P_n = 11$) stark vom berechneten Wert ($P_n = 47$) abweicht. Dieser Fehler resultiert aus der Tatsache, daß die Flory-Huggins-Theorie von monodispersen Bestandteilen ausgeht, während sowohl das Epoxidharz-System als auch das Polysulfon mit einer molekularen Verteilung vorliegen. Des weiteren wird die Umsatzabhängigkeit des Wechselwirkungsparameters vernachlässigt und das Gemisch aus Harz- und Härterkomponente als eine einzige Verbindung betrachtet. Auch die Abnahme des freien Volumens des Systems während der Härtung wird nicht berücksichtigt. Obwohl diese vereinfachenden Annahmen zu einem Fehler in der Beschreibung des Phasendiagramms des Systems führen, wird der grundsätzliche Verlauf durch die Spinodale und Binodale korrekt wiedergegeben. Aus der Temperaturabhängigkeit des Umsatzes am kritischen Punkt des Epoxidharz-Systems ergibt sich die Temperaturabhängigkeit des Wechselwirkungsparameters:

$$\chi = \frac{660}{T} - 1,33 \quad (9.1)$$

Die Abnahme des Wechselwirkungsparameters mit zunehmender Temperatur zeigt, daß dieses System eine untere Mischungslücke bzw. obere Mischungstemperatur (*Upper Critical Solution Temperature, UCST*) besitzt. Das heißt, die Verträglichkeit nimmt mit zunehmender Temperatur zu.

Beim Durchlaufen des kritischen Punktes ändert sich die Endmorphologie der Probe stark, wie in den Mikroskopieaufnahmen unter dem Phasendiagramm in *Abb. 9.3* zu sehen ist. Man erkennt, daß links vom kritischen Punkt die polysulfonreiche Phase in der epoxidreichen Matrix fein verteilt vorliegt, während rechts vom kritischen Punkt Phaseninversion auftritt. Dort bildet die polysulfonreiche Phase die Matrix, und die epoxidreiche Phase liegt darin dispers verteilt vor. Der Bereich des kritischen Punktes zeichnet sich durch eine kokontinuierliche Struktur aus.

Die in *Abb. 9.3* eingezeichneten Gelierungsumsätze des polysulfongefüllten Epoxidharz-Systems nehmen mit steigendem Gewichtsanteil an Polysulfon ab. Hierfür sind zwei Erklärungen denkbar:

- ♦ Die Anreicherung der Harzkomponente in der polysulfonreichen Phase führt zu einem Härterüberschuß in der epoxidreichen Phase. Der Gelierungsumsatz, der nach Gleichung (5.13) nur vom Verhältnis der Harz- zur Härterkomponente abhängt, wäre dementsprechend niedriger.
- ♦ Anstelle der chemischen Gelierung der epoxidreichen Phase wird die Verglasung der polysulfonreichen Phase gemessen.

Wie später in *Abb. 9.14* gezeigt wird, nimmt der Umsatz zum Zeitpunkt der Gelierung des Epoxidharz/PSU-Systems mit abnehmender Temperatur ab, während die Gelierung des reinen Epoxidharz-Systems unabhängig von der Temperatur ist (siehe *Tab. 5.4*). Daraus ist zu schließen, daß die Viskositätsuntersuchungen im dynamischen Modus die Verglasung der polysulfonreichen Phase und nicht die chemische Vernetzung der epoxidreichen Phase beschreiben, die zweite Erklärung also zutreffender ist. Dennoch kann die erste Hypothese nicht ausgeschlossen werden.

Der Umsatz, bei dem die epoxidreiche Phase verglast, wurde kalorimetrisch bestimmt. Diese Umsätze sind für das reine Epoxidharz-System sowie für das Epoxidharz-System mit 23,1 Vol.-% PSU in *Abb. 9.3* dargestellt. Die gestrichelte Linie stellt die Verglasungslinie dar, wenn sich das Gemisch aus PSU und dem Epoxidharz-System nicht entmischen würde (hypothetischer Fall). Sie wird durch Einsetzen der Fox-Gleichung (9.2)

$$\frac{1}{T_{G,mix}} = \frac{\Phi_{Harz}}{T_{G,Harz}} + \frac{\Phi_{PSU}}{T_{G,PSU}} \quad (9.2)$$

in die Di-Benedetti-Gleichung (5.8) erhalten. Man erkennt in *Abb. 9.3*, daß der experimentelle Meßwert der epoxidreichen Phase des Gemisches mit 23,1 Vol.-% PSU leicht oberhalb der eingezeichneten Verglasungslinie liegt. Dies steht im Einklang mit der Theorie, da bei einer höheren Glasübergangstemperatur (homogenes Gemisch) die Verglasung bei früheren Umsätzen einsetzen muß.

Die Abnahme des Endumsatzes des Systems mit zunehmendem Gewichtsanteil an Polysulfon deutet darauf hin, daß das PSU bei höheren Volumenanteilen zu einem gewissen Teil homogen in der epoxidreichen Phase vorliegen muß. Dies wird auf die Ergebnisse in Abschnitt 5.3.5 zurückgeführt, die zeigen, daß die Glasübergangstemperatur des Epoxidharz-Systems nach der

Verglasung jeweils etwa gleich stark zunimmt. Demzufolge sinken in *Abb. 9.3* die Verglasungsumsätze der epoxidreichen Phasen entsprechend der Abnahme der Endumsätze. Dies entspricht nach der eingezeichneten Verglasungslinie des homogenen Gemisches einem höheren PSU-Anteil in der epoxidreichen Phase.

9.1.2 Endmorphologie in Abhängigkeit vom Füllstoffgehalt

In den *Abb. 9.4* und *9.5* sind licht-, rasterelektronen- und transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen des Epoxidharz-Systems mit verschiedenen Gewichtsanteilen Polysulfon dargestellt. Eine exakte Betrachtung der Mikrostruktur der gehärteten Proben ist von großer Bedeutung, da die mechanischen Eigenschaften stark von der Morphologie abhängen. Die in Durchlicht erhaltenen lichtmikroskopischen Aufnahmen eignen sich dazu, Phasen mit großer Strukturlänge oberhalb von 10 μm zu erkennen und ergänzen TEM-Aufnahmen, mit denen Phasen kleiner Strukturlänge unterhalb von 10 μm exakt bestimmt werden. Eine Kontrastierung der Dünnschnitte war nicht nötig. Die REM-Aufnahmen wurden an Kaltbrüchen aufgenommen und geben Aufschluß über die Stärke der Anbindung der Phasen.

Augenscheinlich ist die Strukturlänge bei 15 Gew.-% PSU ($\Phi_{\text{PSU}} = 13,8$ Vol.-%) am größten; sie nimmt zu niedrigeren bzw. höheren Gewichtsanteilen an Polysulfon stark ab. Während bei Proben mit hohen und niedrigen Gewichtsanteilen an Polysulfon eine Phase dispers verteilt vorliegt, zeigt die Probe mit 15 Gew.-% PSU eine bikontinuierliche Struktur. Die verschiedenen Strukturen können mit dem zuvor beschriebenen Phasendiagramm erklärt werden. Bei der kritischen Zusammensetzung verläuft die Entmischung nach dem Mechanismus der spinodalen Entmischung und kann sich in einer bikontinuierlichen Perkulationsstruktur, wie sie bei der Probe mit 15 Gew.-% PSU beobachtet wird, äußern. Ist man weiter von der kritischen Zusammensetzung entfernt, entmischt sich das System im metastabilen Bereich durch Keimbildung und Keimwachstum nach dem Mechanismus der binodalen Entmischung. Aufgrund binodaler Entmischung entstehen bei Proben nichtkritischer Zusammensetzung häufig Morphologien, die eine dispers verteilte Phase enthalten. Phaseninversion tritt dann auf, wenn nach dem Hebelgesetz der Volumenbruch der epoxidreichen Phase geringer ist als der der polysulfonreichen Phase. Anhand von TEM-Aufnahmen ist zu erkennen, daß bei 15 Gew.-% PSU Phaseninversion auftritt.

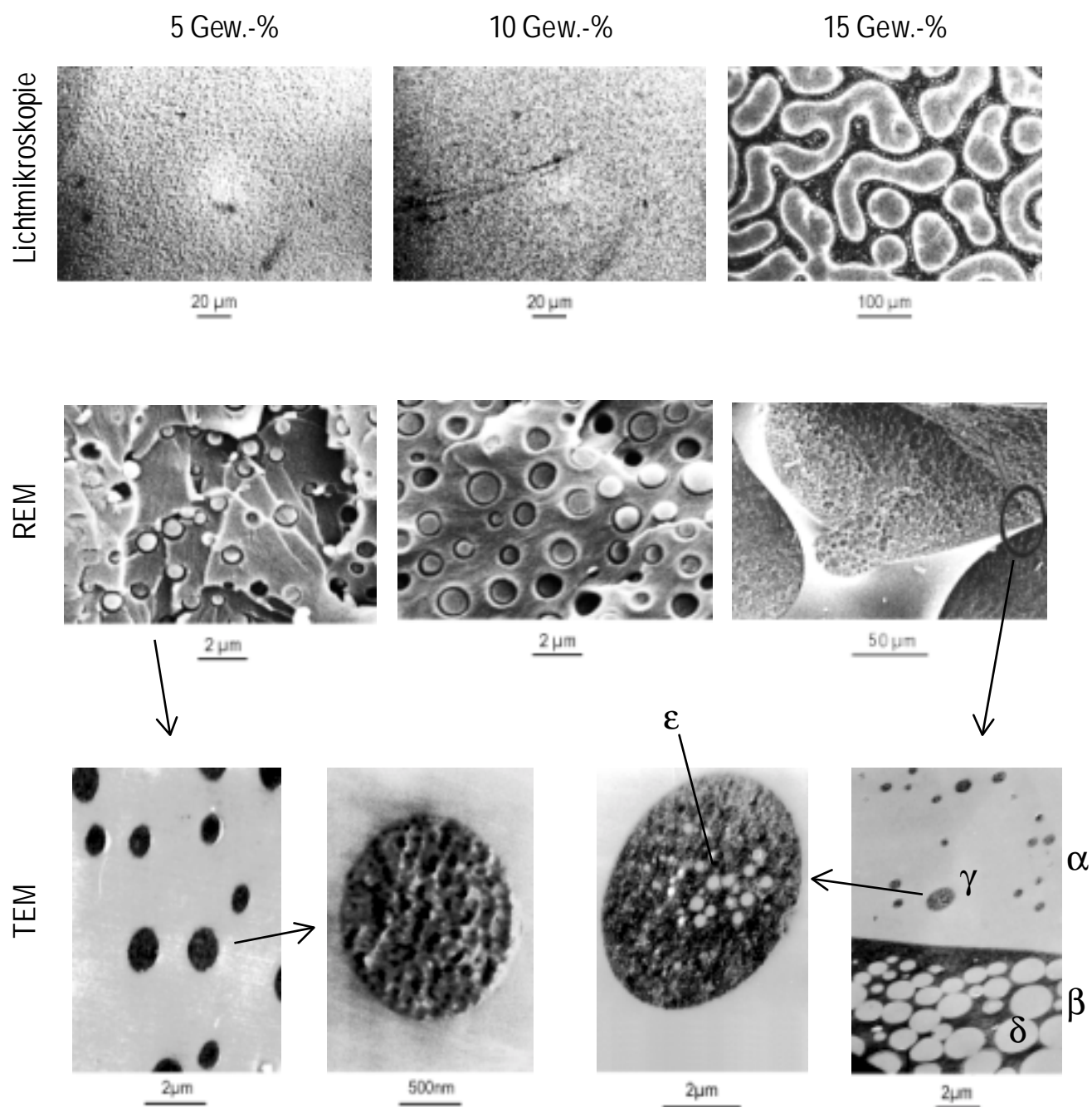


Abb. 9.4: Vergleich von Licht-, Rasterelektronen- (REM) und Transmissionselektronenmikroskopieaufnahmen (TEM) des Epoxidharz-Systems DGEBA/HHPA/2,4-EMI im Verhältnis 120 g : 100 g : 2,4 g mit verschiedenen Gewichtsanteilen Polysulfon ($M_n = 4900$ g/mol, $M_w = 11100$ g/mol); Härtungstemperatur $T = 80$ °C, Härtungszeit $t = 400$ min.

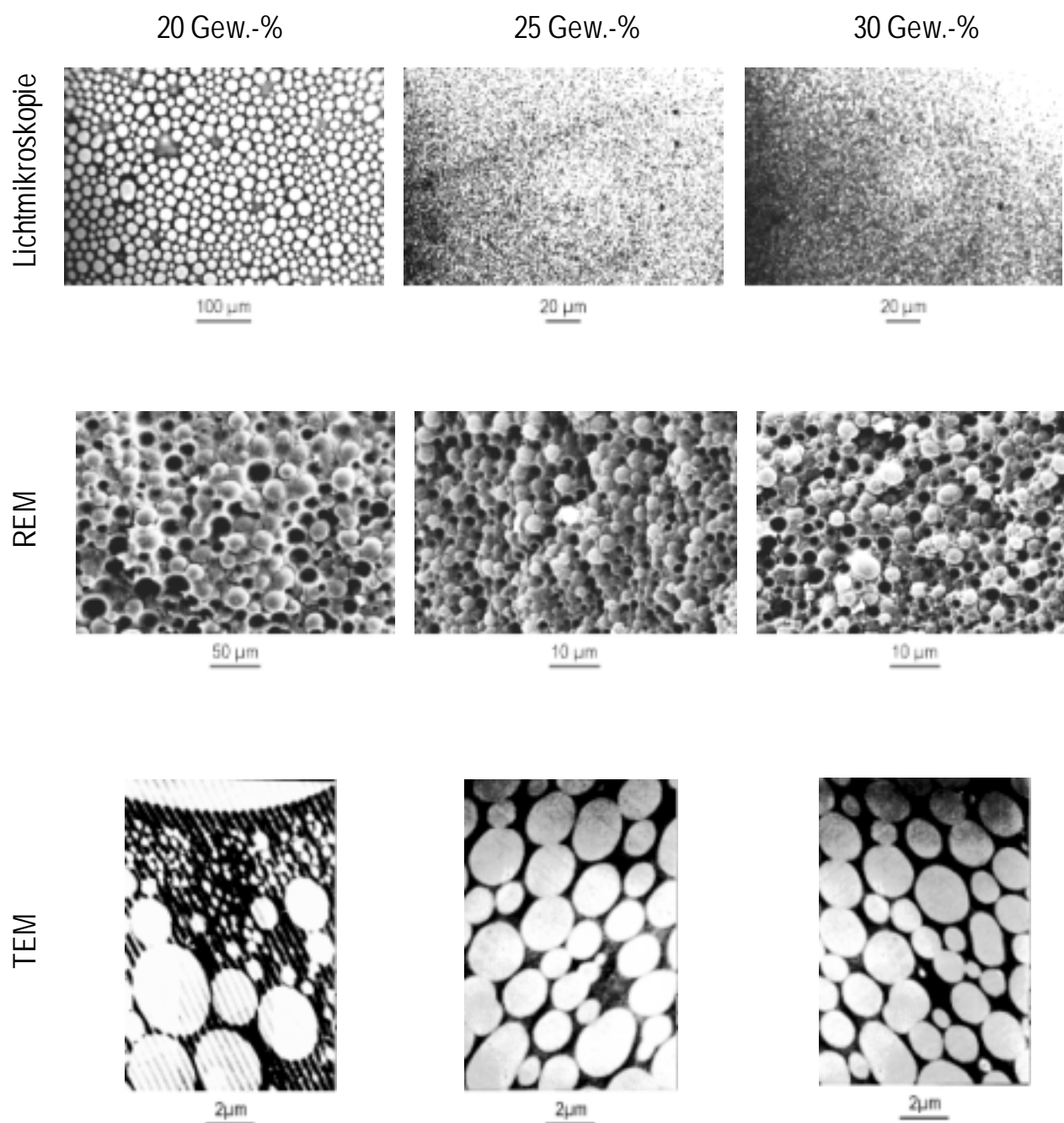


Abb. 9.5: Vergleich von Licht-, Rasterelektronen- (REM) und Transmissionselektronenmikroskopieaufnahmen (TEM) des Epoxidharz-Systems DGEBA/HHPA/2,4-EMI im Verhältnis 120 g : 100 g : 2,4 g mit verschiedenen Gewichtsanteilen Polysulfon ($M_n = 4900$ g/mol, $M_w = 11\,100$ g/mol); Härtungstemperatur $T = 80$ °C, Härtungszeit $t = 400$ min.

Proben mit weniger als 15 Gew.-% PSU zeigen eine Epoxidmatrix mit Polysulfonausscheidungen, während bei höheren Polysulfongehalten Epoxidausscheidungen in einer PSU-Matrix auftreten. Am Phaseninversionspunkt (15 Gew.-% PSU) liegt eine kokontinuierliche Struktur mit disperser Feinstruktur innerhalb der Phasen vor, wie den TEM-Aufnahmen entnommen werden kann. Die beiden makroskopischen epoxidreichen (α -Phase, hell) und polysulfonreichen (β -Phase, dunkel) Phasen enthalten jeweils eine fein verteilte polysulfonreiche Phase (γ -Phase) bzw. epoxidreiche Phase (δ -Phase) (siehe TEM-Aufnahme in Abb. 9.4). Einige Partikel der polysulfonreichen γ -Phase enthalten wiederum eine epoxidreiche Phase (ϵ -Phase). Bei Proben mit 5 Gew.-% PSU liegt eine epoxidreiche Matrix mit polysulfonreichen Ausscheidungen vor. Einige Partikel der polysulfonreichen β -Phase besitzen Inhomogenitäten, die auf lokal unterschiedliche Epoxidanteile hinweisen. Eine Erklärung zur Bildung dieser Phasen wird später bei der Beschreibung der Reaktion mit Hilfe des Phasendiagramms (Abb. 9.9) gegeben. In den TEM-Aufnahmen des Systems mit 20-30 Gew.-% PSU sind phaseninvertierte Strukturen zu erkennen, in denen die polysulfonreiche Phase die Matrix darstellt. Während bei 25 und 30 Gew.-% eine monodisperse Verteilung der epoxidreichen Phase vorliegt, ist bei 20 Gew.-% eine bimodale Verteilung zu sehen (siehe TEM-Aufnahme). Die REM-Aufnahmen sämtlicher Proben zeigen ähnliche Bruchoberflächen. Der Bruch verläuft jeweils entlang der Phasengrenzfläche. Dies ist am deutlichsten in der REM-Aufnahme der Probe mit 15 Gew.-% PSU zu erkennen. Man sieht einen großen, hellen, gleichmäßigen Bereich. Dieser Bereich entspricht der Oberfläche der Phasengrenze zwischen α - und β -Phase. Sie trennt in der TEM-Aufnahme den hellen und dunklen Bereich. Die REM-Aufnahmen der Proben mit nichtkritischer Zusammensetzung zeigen, daß jeweils die fein verteilte Phase ungefähr zur Hälfte aus der Matrix herausgebrochen ist. Dies deutet auf eine geringe Anbindung der Phasen hin.

In Abb. 9.6 sind die aus den Mikroskopie-Aufnahmen erhaltenen Schwerpunktabstände Λ der α/β -Phasen als Funktion des Volumenbruches des Polysulfons dargestellt. Man erkennt, daß der Interdomänenabstand der Phasen im Bereich der Phaseninversion deutlich zunimmt (100 bis 300 μm) und anschließend wieder abfällt. Gleichzeitig bilden sich weitere Phasen. Es fällt auf, daß die Interdomänenabstände der zusätzlichen Phasen im Bereich der Phaseninversion ungefähr in der gleichen Größenordnung liegen wie die Interdomänenabstände der Proben mit nichtkritischer Zusammensetzung (1-10 μm).

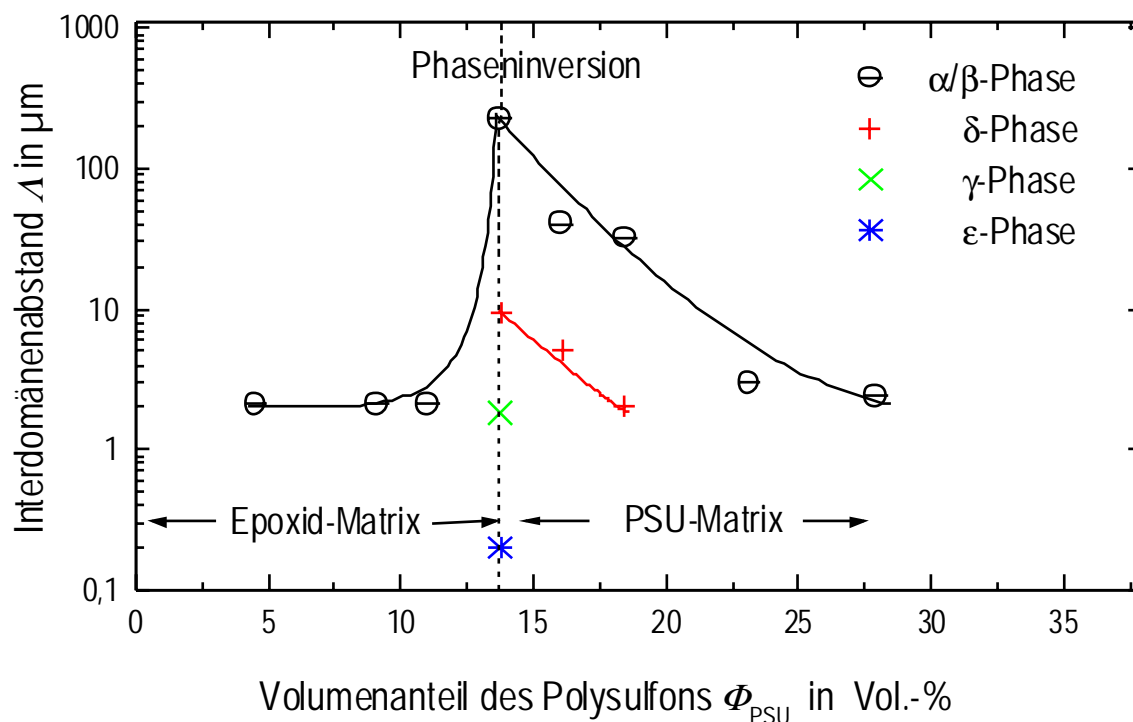


Abb. 9.6: Interdomänenabstände der unterschiedlichen Phasen des Epoxidharz-Systems DGEBA/HHPA/2,4-EMI im Verhältnis 120 g : 100 g : 2,4 g als Funktion des Volumenbruches des Polysulfons ($M_n = 4900 \text{ g/mol}$, $M_w = 11100 \text{ g/mol}$). (Härtungstemperatur $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$, Härtingszeit $t = 400 \text{ min}$).

9.1.3 Endmorphologie in Abhängigkeit vom Molekulargewicht des Füllstoffes

Die REM-Aufnahmen in Abb. 9.7 zeigen den Einfluß des Molekulargewichtes des Polysulfons auf die Endmorphologie des Epoxidharz-Systems für verschiedene Gewichtsanteile an Polysulfon. Es ist zu erkennen, daß sich die in der Matrix fein verteilten Partikel mit zunehmendem Molekulargewicht des Polysulfons vergrößern. Dies ist besonders deutlich bei 20 und 30 Gew.-% PSU zu sehen. Diese Vergrößerung kann auf eine sinkende Mischbarkeit von PSU und Epoxidharz mit zunehmendem Molekulargewicht des Polysulfons zurückgeführt werden. Je unverträglicher die Komponenten sind, desto früher setzt die Phasenseparation ein, und dementsprechend länger können die Strukturen wachsen, bis die Verglasung der polysulfonreichen Phase das weitere Entmischen der Komponenten unterbindet.

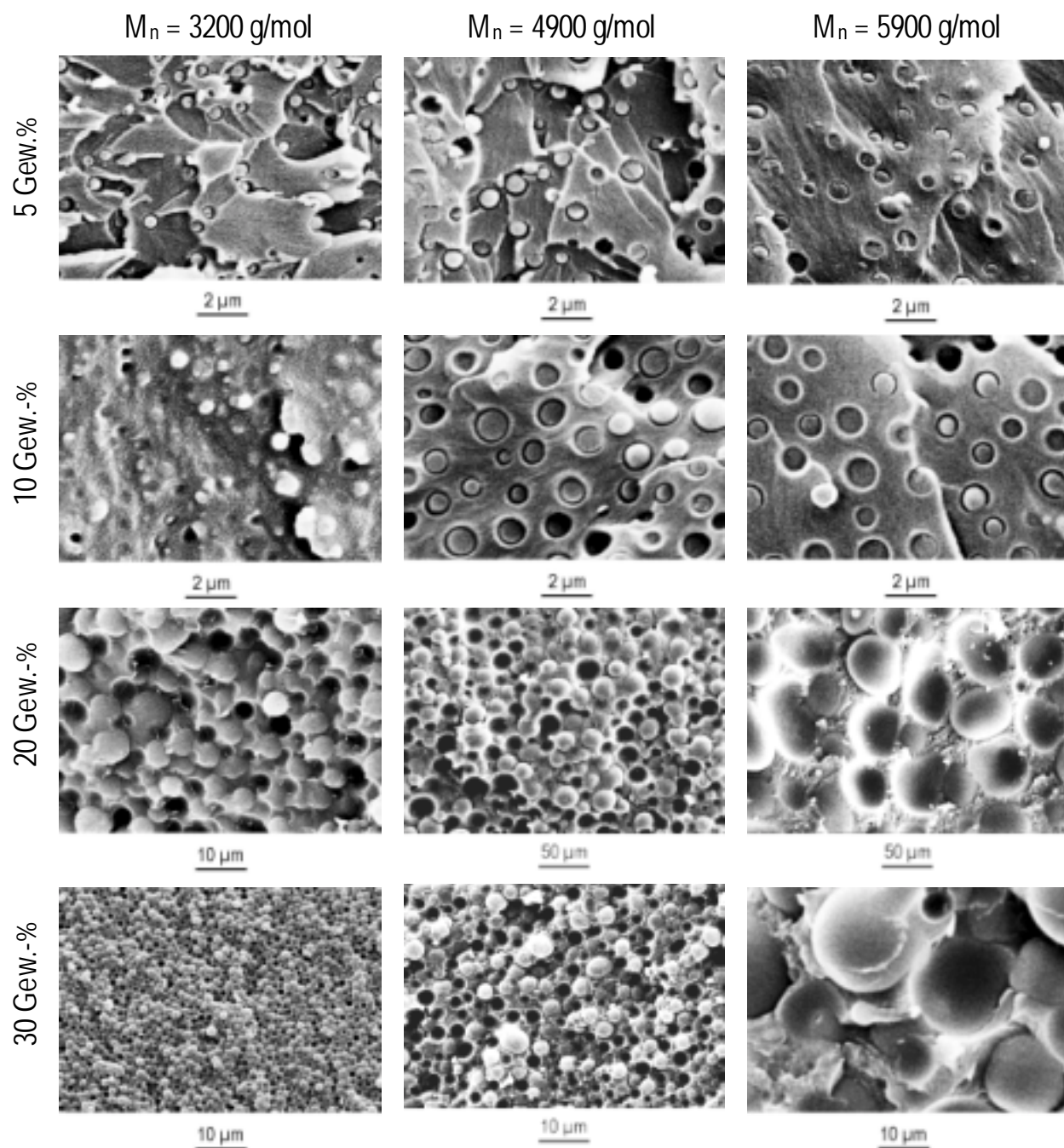


Abb. 9.7: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des Epoxidharz-Systems DGEBA/HHPA/2,4-EMI im Verhältnis 120 g : 100 g : 2,4 g mit verschiedenen Gewichtsanteilen und Molmassen Polysulfon ($M_n = 3200 \text{ g/mol}$; $M_n = 4900 \text{ g/mol}$; $M_n = 5900 \text{ g/mol}$; Härtingstemperatur $T = 80 \text{ } ^\circ\text{C}$).

9.1.4 Strukturbildung

Abb. 9.8 zeigt den zeitlichen Verlauf der Mikrostruktur des Epoxidharz-Systems, mit 15 Gew.-% PSU während der Härtung bei 80 °C. Bis zu einem Umsatz von 13,5% bleibt die Mischung aus Epoxidharz und Polysulfon homogen, dann beginnt sich das System zu entmischen. Nach einer Entmischungszeit von 225 s liegt eine bikontinuierliche Perkulationsstruktur vor, die auf einen spinodalen Mechanismus hinweist. Mit dem Beginn der Entmischungszeit ($t = 0$ s) ist das Auftreten des Trübungspunktes gemeint. Aus der bikontinuierlichen Struktur entstehen allmählich kleine epoxidreiche disperse Partikel (400 bis 620 s). Zunächst wachsen sie, dann berühren sie sich und bilden größere, globular verknüpfte Strukturen (820 s). Ferner kann ab einer Entmischungszeit von 400 s die Bildung von feinen Partikeln in beiden Phasen beobachtet werden. Ihre Anzahl und Größe nimmt bis zum Ende der Entmischung bei 1500 s zu. Um den Verlauf der Phasenseparation besser erklären zu können, sind in *Abb. 9.9* die einzelnen Schritte der Entmischung des Systems in einem Phasendiagramm dargestellt. Die Phasenseparation kann mit drei Schritten beschrieben werden: Die anfängliche Zusammensetzung des Gemisches befindet sich am kritischen Punkt. Nachdem der Umsatz des Epoxidharz-Systems einen Punkt oberhalb der Spinodalen erreicht (Punkt A), wird die Phasenseparation durch spinodale Entmischung eingeleitet (Schritt 1). Die Mischung spaltet sich in zwei Phasen mit den Zusammensetzungen B und B' auf. Aus der anfänglichen bikontinuierlichen Struktur entstehen schnell epoxidreiche Tropfen B' in einer polysulfonreichen Matrix B (siehe Mikroskopie-Aufnahmen von 0 bis 400 s in *Abb. 9.8*). Da mit zunehmendem Umsatz die Molekulargewichtsverteilung des Epoxidharz-Systems breiter wird und die Verträglichkeit zwischen Epoxidharz und Polysulfon abnimmt, wird angenommen, daß sich überwiegend Epoxidharz mit hohem Molekulargewicht ausscheidet. Von Punkt B bzw. B' aus wachsen die Phasen entlang der binodalen Kurve. Dabei tritt Koaleszenz auf, so daß ein globular verknüpftes Gefüge entsteht (Mikroskopie-Aufnahmen nach 400 bis 820 s in *Abb. 9.8*). Gleichzeitig nimmt der Massenaustausch zwischen den Phasen aufgrund der durch die Reaktion bedingten Zunahme der Viskosität deutlich ab. Wird der diffusionskontrollierte Massenaustausch weit entfernt von der Phasengrenze unmöglich, beginnt sich eine neue Phase nach dem Mechanismus der binodalen Entmischung zu separieren (Schritt 2, D-E). Ab diesem Zeitpunkt an wächst die Makrophase nur noch durch Aufnahme von Material aus der Nähe der Phasengrenze (E-F). Diese Annahme wird durch die

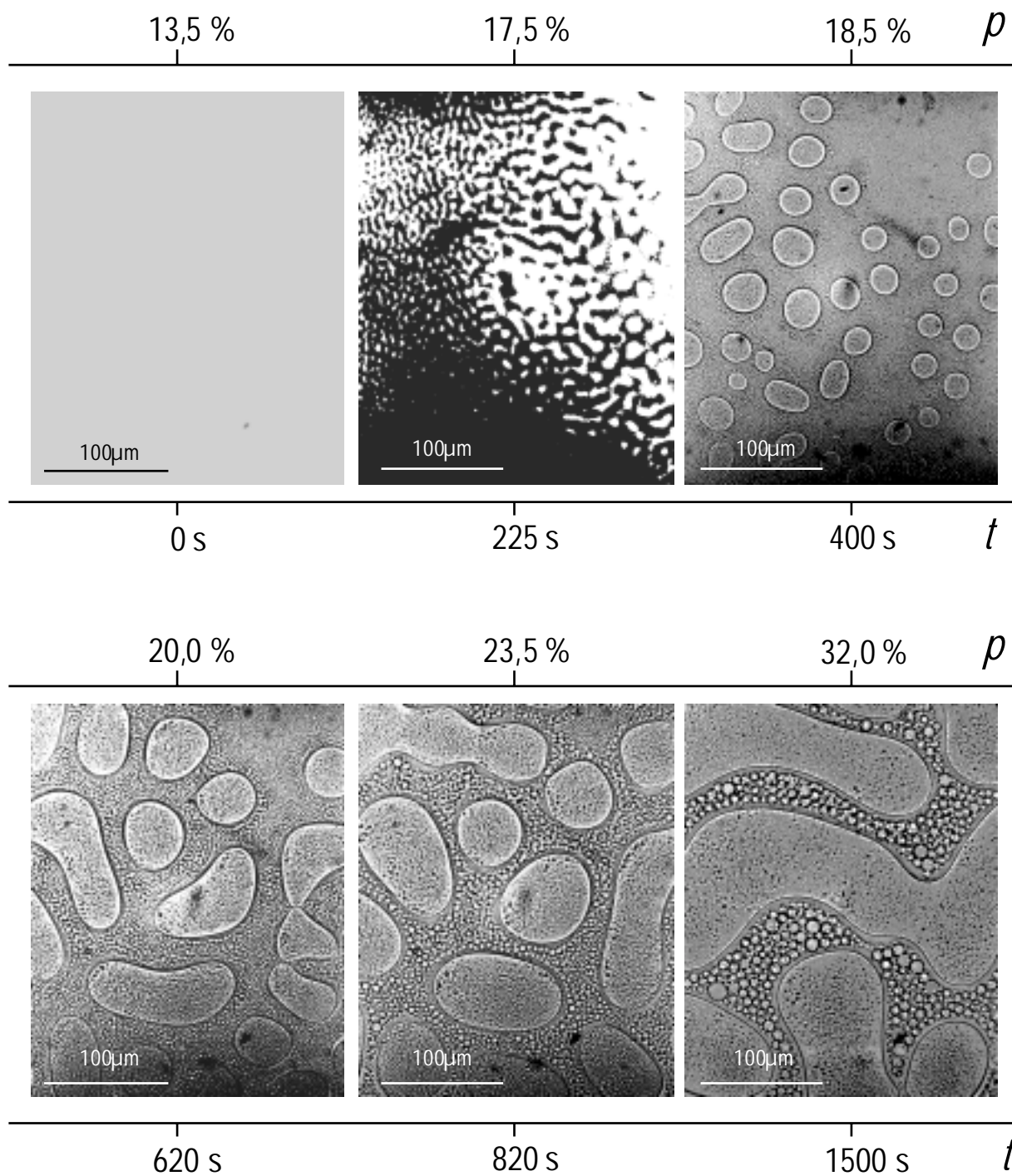


Abb. 9.8: Lichtmikroskopische Untersuchung der Phasenseparation des Epoxidharz-Systems DGEBA/HHPA/2,4-EMI im Verhältnis 120 g : 100 g : 2,4 g mit 15 Gew.-% Polysulfon ($M_n = 4900$ g/mol, $M_w = 11100$ g/mol; Härtungstemperatur $T = 80$ °C; untere Beschriftung: Zeit seit Beginn der Phasenseparation; obere Beschriftung: Umsatz des Epoxidharzes).

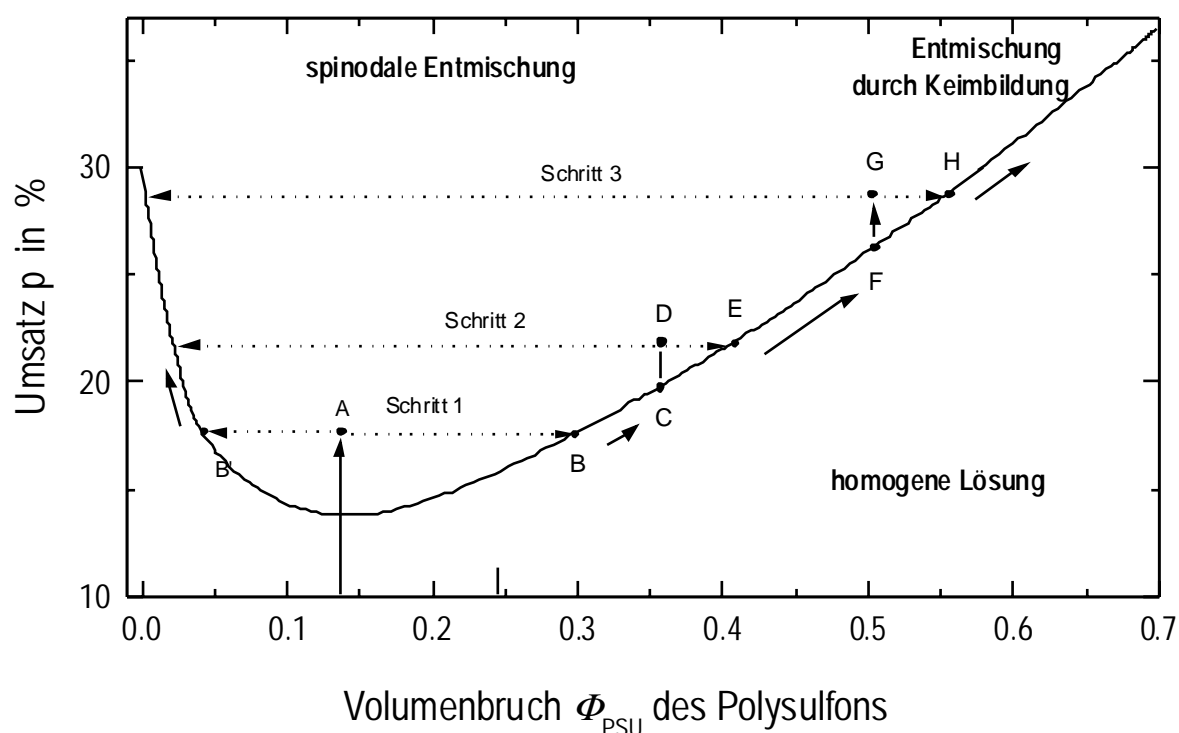


Abb. 9.9: Phasendiagramm des Epoxidharz-Systems DGEBA/HHPA/2,4-EMI im Verhältnis 120 g : 100 g : 2,4 g mit 15 Gew.-% Polysulfon ($M_n = 4900 \text{ g/mol}$, $M_w = 11100 \text{ g/mol}$) (Härtungstemperatur $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$).

Entstehung von Diffusionshöfen entlang der Phasengrenzen belegt (siehe Saum entlang der α - β -Phasengrenze in der Mikroskopie-aufnahme 820 s in Abb. 9.8). Ähnlich wie am Ende von Schritt 1 nimmt der Massenaustausch zwischen Makro- und Mikrophase wieder so weit ab, daß eine weitere Phase entsteht (Schritt 3). Sie trennt sich wie Schritt 2 durch binodale Entmischung (Punkt G-H). Die Partikelgrößen und Abstände sind so klein, daß sie in lichtmikroskopischen Aufnahmen nicht zu erkennen sind. TEM-Aufnahmen (siehe Abb. 9.4) beweisen jedoch ihre Existenz. Der Verlauf der Entmischung der epoxidreichen Phase (links des kritischen Punktes) ist in Abb. 9.9 nicht dargestellt, da er in der gleichen Weise beschrieben werden kann wie im Fall der polysulfonreichen Phase.

In Abb. 9.10 ist der Verlauf der Phasenseparation des Epoxidharz-Gemisches mit 20 Gew.-% Polysulfon anhand von lichtmikroskopischen Aufnahmen dargestellt. Die Zusammensetzung

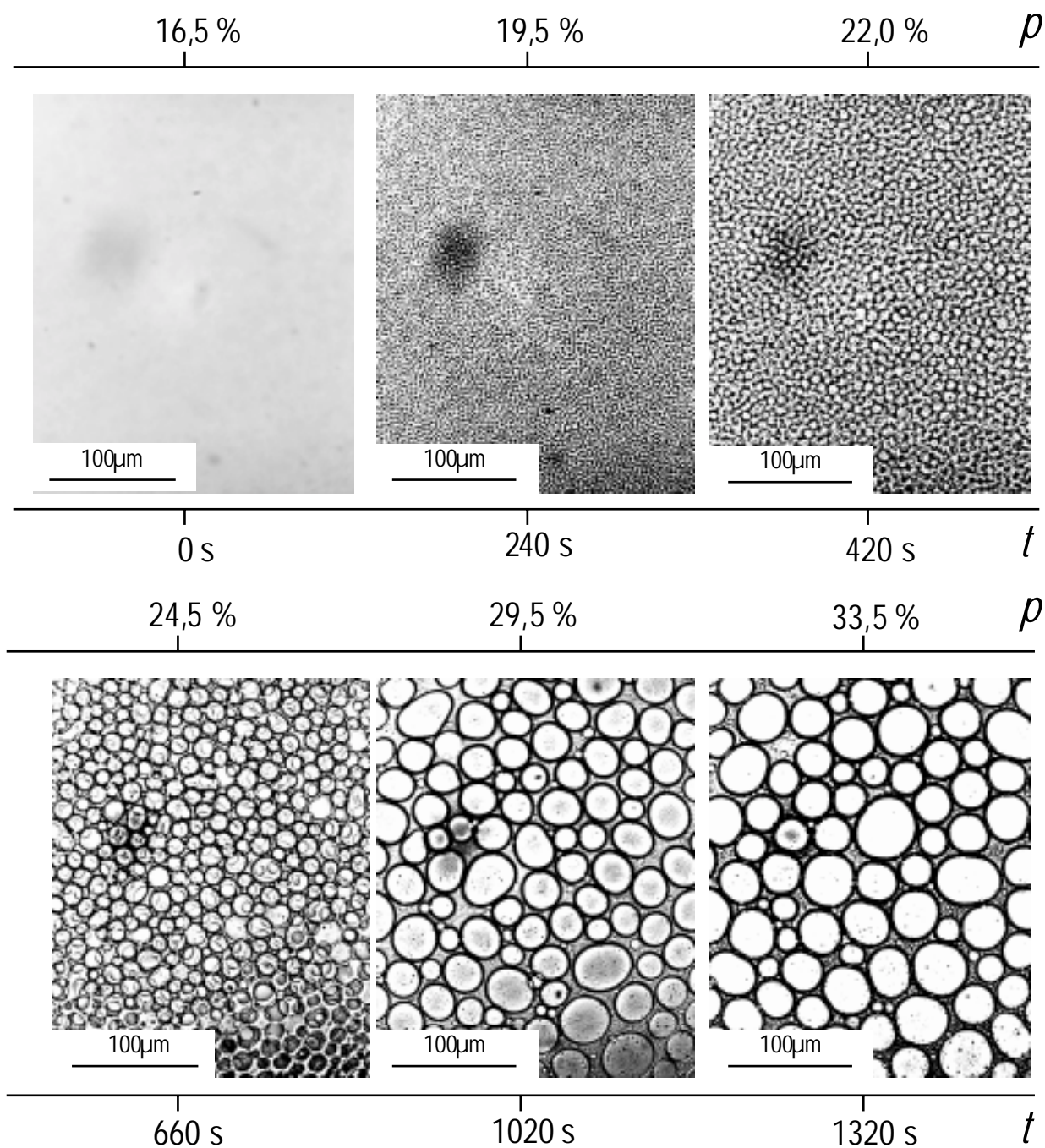


Abb. 9.10: Lichtmikroskopische Untersuchung der Phasenseparation des Epoxidharz-Systems DGEBA/HHPA/2,4-EMI in Verhältnis 120 g : 100 g : 2,4 g mit 20 Gew.-% Polysulfon ($M_n = 4900 \text{ g/mol}$, $M_w = 11100 \text{ g/mol}$, Härtungstemperatur $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$; untere Beschriftung: Zeit seit Beginn der Phasenseparation; obere Beschriftung: Umsatz des Epoxidharzes).

liegt rechts des kritischen Punktes. Entsprechend der Probe mit 15 Gew.-% PSU zeigt die anfänglich homogene Lösung nach einer Entmischungszeit von 240 s eine bikontinuierliche Perkulationsstruktur, was auf eine spinodale Entmischung hinweist. Die bikontinuierliche Struktur vergrößert sich, und nach 660 s liegt eine Struktur mit getrennten epoxidreichen Partikeln vor. Das Wachstum der globularen Partikel wird von Koaleszenz begleitet. Zum Ende der Phasenseparation liegt eine globulare Struktur mit sich berührenden epoxidreichen Partikeln unterschiedlicher Größe vor.

Der zeitliche Verlauf der Größenverteilung und des mittleren Radius der globularen Partikel kann, wie in *Abb. 9.11* gezeigt, aus den lichtmikroskopischen Aufnahmen bestimmt werden.

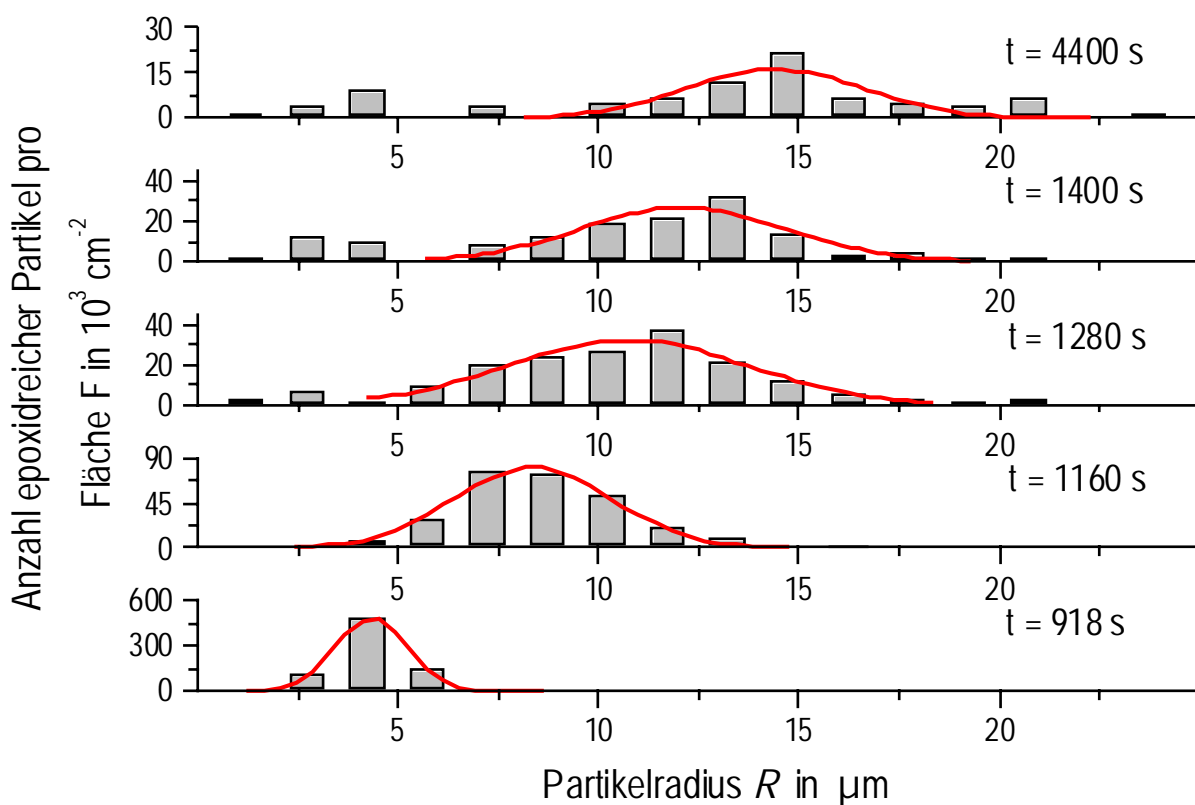


Abb. 9.11: Anzahl und Größenverteilung der epoxidreichen Partikel des Epoxidharz-Systems DGEBA/HHPA/2,4-EMI im Verhältnis 120 g : 100 g : 2,4 g mit 20 Gew.-% PSU ($M_n = 4900 \text{ g/mol}$, $M_w = 11100 \text{ g/mol}$) für verschiedene Entmischungszeiten. (Härtungstemperatur $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$).

Es ist der Verlauf der Phasenseparation ab einer Entmischungszeit von 918 s dargestellt. Man erkennt sehr deutlich, daß die Anzahl der Partikel pro Fläche mit zunehmender Entmischungszeit abnimmt (man beachte die Skalierung der Ordinate), während der durchschnittliche Radius, der sich aus dem Maximum der angepaßten Gaußkurve ergibt, zunimmt. Ab einer Entmischungszeit von 1280 s kann die Bildung von kleineren Partikeln mit einem Radius unterhalb von 5 µm beobachtet werden (siehe TEM-Aufnahme in *Abb. 9.5*). Sie nehmen an Anzahl und Radius mit der Zeit zu. Es ist anzunehmen, daß die Entstehung dieser Partikel die gleiche Ursache hat, die zur zweiten und dritten Phasenseparation der Probe mit 15 Gew.-% PSU führt. Die Endstruktur der Probe mit 20 Gew.-% PSU besitzt eine bimodale Verteilung mit durchschnittlichen Partikelradien von 4 µm bzw. 14 µm. Die Volumenbrüche der beiden Phasen können mit Gleichung (9.3) bestimmt werden

$$\Phi = \frac{4 \cdot \pi \cdot \bar{R}^3}{3 \cdot \Lambda^3} \quad (9.3)$$

mit Λ als mittlerem Interdomänenabstand und \bar{R} als mittlerem Partikelradius. Die zeitlichen Verläufe von Partikelradius und dazugehörigem Volumenbruch der epoxidreichen Phase zeigen einen sigmoidalen Verlauf (nicht dargestellt). Wird die vereinfachende Annahme gemacht, daß die Reaktionsgeschwindigkeit in beiden Phasen identisch ist, kann die Entmischungszeit durch den Umsatz ersetzt werden. Der daraus resultierende Verlauf der Zusammensetzungen der polysulfonreichen Phase, die über das Hebelgesetz aus den Volumenbrüchen ermittelt wurden, ist in *Abb. 9.12* dargestellt. Da diese Zusammensetzungen nur das Verhältnis der Volumenbrüche darstellen und keine absoluten Größen sind, wird die willkürliche Annahme gemacht, daß die Zusammensetzung der epoxidreiche Phase gleich der Binodalzusammensetzung ist (Trübungskurve). Der Verlauf der Volumenbrüche in *Abb. 9.12* beschreibt also den Grenzfall maximaler Entmischung. Der reale Verlauf kann durchaus weiter im Innern der Mischungslücke liegen (angedeutet durch den Pfeil). Obwohl der tatsächliche Verlauf von dem in *Abb. 9.12* abweicht, erhält man weitere Informationen zum Mechanismus der Entmischung. Die Volumenbrüche der beiden Phasen ändern sich erst, nachdem sich das System tief im Spinodalebereich befindet. Vorher, im frühen Stadium der spinodalen Entmischung, ändert sich die charakteristische Länge der sich bildenden Zweiphasenstruktur kaum, während die Amplitude im Konzentrationsprofil zunimmt. Diese Aussage wird durch

Lichtstreuuntersuchungen bestätigen, bei denen der Wert des Streuvektormaximums q_m näherungsweise konstant bleibt, die Streuintensität jedoch zunimmt. Anschließend nehmen die Epoxidkonzentration in der epoxidreichen Phase und die Polysulfonkonzentration in der polysulfonreichen Phase mit zunehmendem Umsatz stark zu. Zum Zeitpunkt der Verglasung der polysulfonreichen Phase endet die Entmischung abrupt aufgrund des starken Anstiegs des Interdiffusionskoeffizienten in der polysulfonreichen Phase. Die Reaktion der epoxidreichen Phase endet erst, nachdem Verglasung in der epoxidreichen Phase bei 73% auftritt.

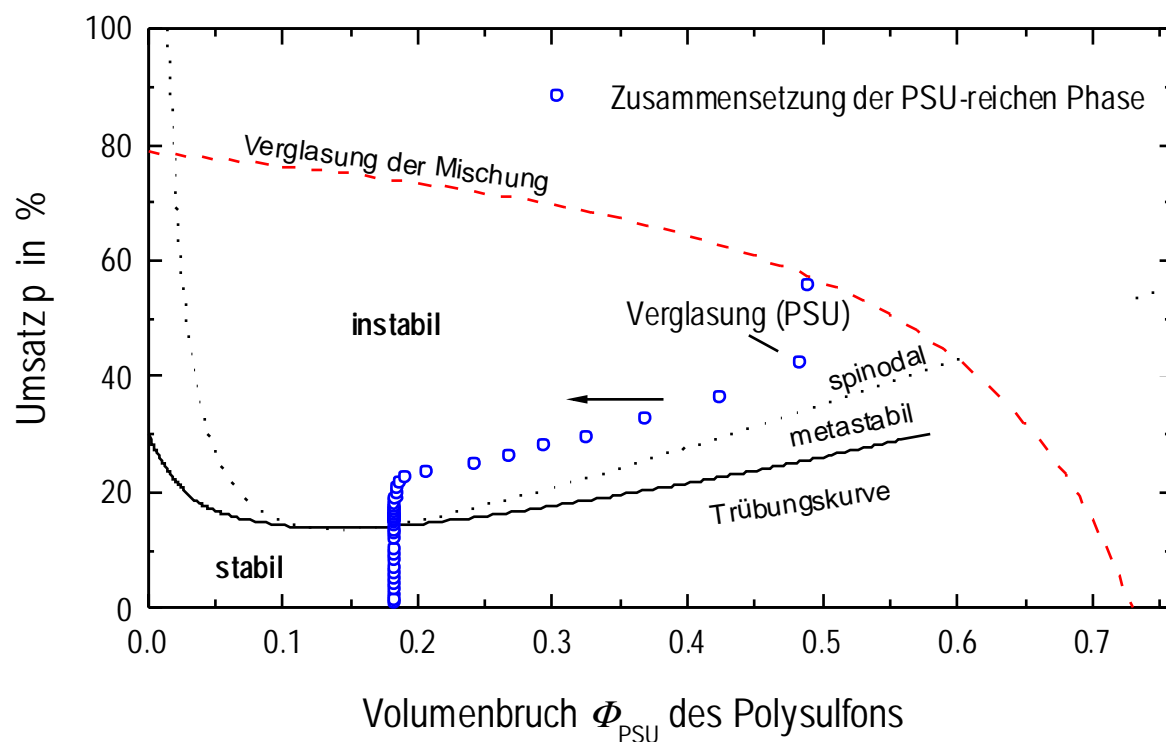


Abb. 9.12: Phasendiagramm des Epoxidharz-Systems DGEBA/HHPA/2,4-EMI im Verhältnis 120 g : 100 g : 2,4 g mit 20 Gew.-% Polysulfon ($M_n = 4900$ g/mol). (Härtungstemperatur $T = 80$ °C).

9.1.5 Kleinwinkellichtstreuung

Die Kleinwinkellichtstreuung stellt eine Methode dar, mit der Entmischungsvorgänge verfolgt werden können. Liegen die Strukturlängen von sich bildenden Phasen im Bereich von 1 bis 10 μm , ergänzt die Kleinwinkellichtstreuung die optischen Mikroskopie. Dies trifft für das hier vorliegende System zu. In *Abb. 9.13* sieht man eine zweidimensionale Kleinwinkellichtstreuaufnahme des Epoxidharz-Systems mit 25 Gew.-% PSU in Konturdarstellung. Man erkennt einen sogenannten spinodalen Ring, der eine Folge von der Lichtstreuung an Partikeln mit definierten Abständen ist. Das Auftreten dieses spinodalen Ringes ist typisch für eine Phasenseparation, die nach dem Mechanismus der spinodalen Entmischung verläuft [134]. Sämtliche Kleinwinkellichtstreuaufnahmen wurden freundlicherweise von Herrn M. Rüllmann im DKI durchgeführt.

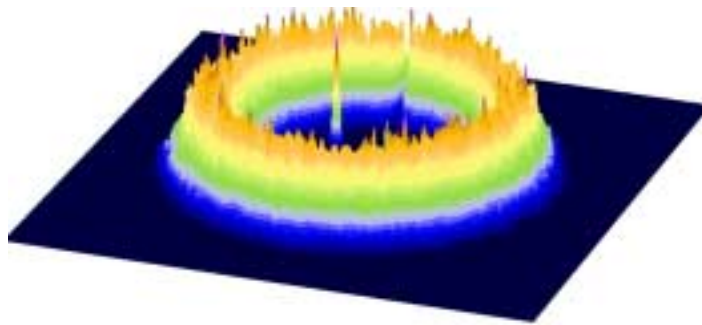


Abb. 9.13: *Kleinwinkellichtstreuaufnahme des spinodalen Ringes des Epoxidharz-Systems DGEBA/HHPA/2,4-EMI im Verhältnis 120 g : 100 g : 2,4 g mit 25 Gew.-% PSU ($M_n = 4900 \text{ g/mol}$, $M_w = 11100 \text{ g/mol}$) während der Härtung bei 80 °C.*

Die aus den Lichtstreuaufnahmen des Epoxidharz-Systems erhaltenen Intensitätsverteilungen sind in Abhängigkeit von den Streuvektoren q für verschiedene Reaktionszeiten in *Abb. 9.14* doppelt logarithmisch dargestellt. Für q gilt:

$$q = \frac{4 \cdot \pi}{\lambda} \cdot \sin\left(\frac{\Theta}{2}\right) \quad (9.4)$$

mit Θ als Streuwinkel und λ als Wellenlänge des Lasers.

Sämtliche Kurven zeigen ein Maximum, dessen Intensität während des Reaktionsverlaufes mit zunehmender Entmischung zunimmt und das sich zu kleineren Streuvektoren verschiebt. Dies spiegelt das Wachstum der Strukturen wider. Die an die Daten angepaßte Gerade besitzt eine

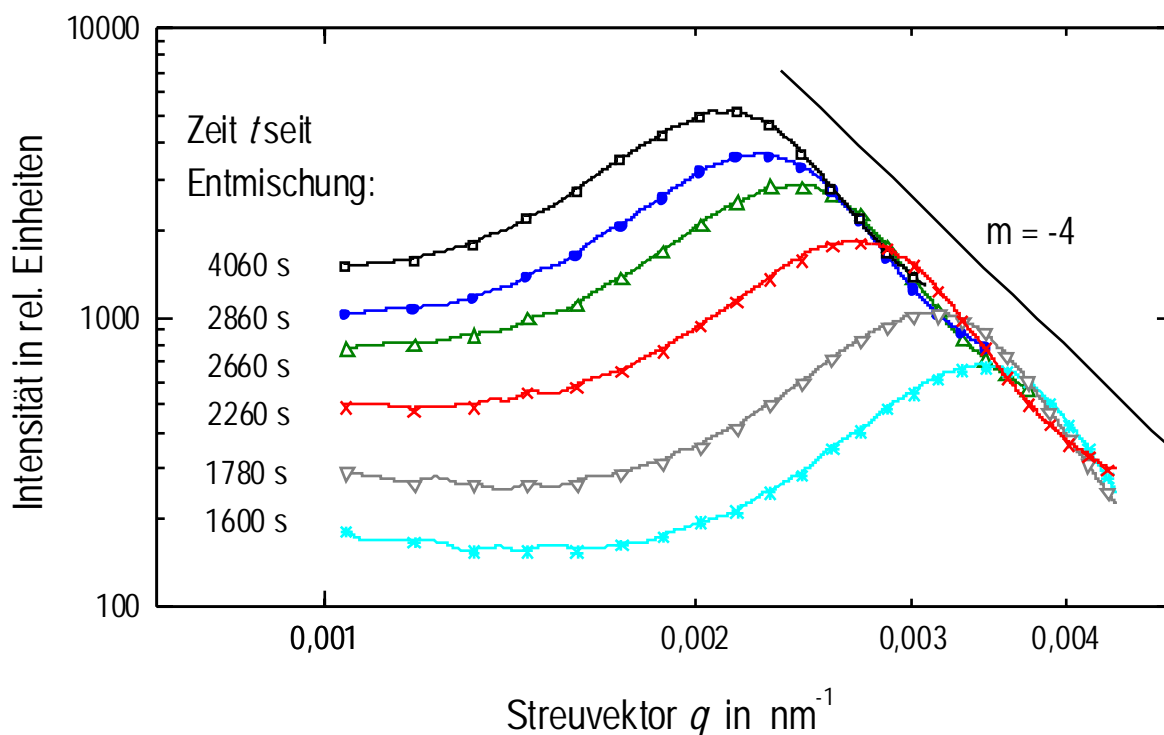


Abb. 9.14: Intensitätsverteilung des Streuvektors des Epoxidharz-Systems DGEBA/HHPA/2,4-EMI im Verhältnis 120 g : 100 g : 2,4 g mit 25 Gew.-% PSU ($M_n = 4900 \text{ g/mol}$, $M_w = 11100 \text{ g/mol}$) für verschiedene Reaktionszeiten. (Härtungstemperatur $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$).

Steigung von -4. Dies deutet auf scharfe Grenzflächen hin (Porod-Gesetz [135]). Die nach Gleichung (9.5) bestimmten Interdomänenabstände des Epoxidharz-Systems mit verschiedenen Gewichtsanteilen Polysulfon stimmen mit den Interdomänenabständen, die aus mikroskopischen Aufnahmen erhalten wurden (siehe Abb. 9.6), überein.

$$\Lambda = \frac{2 \cdot \pi}{q_m} \quad (9.5)$$

Dabei ist A der Interdomänenabstand der Partikel und q_m der Streuvektor mit maximaler Intensität.

In *Abb. 9.15* sind die zeitaufgelösten kalorimetrisch bestimmten Umsätze und Glasübergangstemperaturen sowie die Streuvektoren maximaler Intensität und die dazugehörigen Intensitäten aus Kleinwinkellichtstreuenaufnahmen für das Epoxidharz-System mit 25 Gew.-% PSU für drei Härtungstemperaturen gegenübergestellt. Die eingetragenen Gelierungs- und Verglasungszeiten sollen deutlich machen, welche Faktoren bei der Härtung des Epoxidharz-Systems Einfluß auf den Mechanismus und die Kinetik der Phasenseparation ausüben. Die grau unterlegten Felder heben hervor, daß zwischen dem abrupten Ende der Abnahme der Werte der Streuvektoren und dem Beginn der Verglasung der polysulfonreichen Phase sowie zwischen dem Ende der Intensitätszunahme und der Verglasung der epoxidreichen Phase ein unmittelbarer Zusammenhang besteht. Wie Messungen bei verschiedenen Temperaturen zeigen, ist dieser Zusammenhang unabhängig von der Härtungstemperatur. Da die polysulfonreiche Phase des Epoxidharz-Systems mit 25 Gew.-% PSU die Matrix bildet (siehe *Abb. 9.5*), wird der Entmischungsvorgang mit einsetzender Verglasung der polysulfonreichen Phase gestoppt. Die Reaktion des Epoxidharzes in der epoxidreichen Phase, die in der Matrix fein verteilt vorliegt, läuft jedoch weiterhin ab. Es wird angenommen, daß mit fortschreitender Reaktion ein zunehmender Brechungsindexunterschied zwischen der polysulfonreichen- und der epoxidreichen Phase auftritt, der eine Kontrastzunahme zwischen den Phasen und damit verbunden eine Intensitätszunahme des Streubildes verursacht. Zum Zeitpunkt der Verglasung der epoxidreichen Phase wird die Struktur der gesamten Probe fixiert und die Intensitätszunahme endet. Die Geschwindigkeit, mit der sich ein System entmischt, hängt von den Diffusionskoeffizienten der Komponenten und damit von der Viskosität des Gemisches ab. Der Mechanismus der Phasenseparation wird durch das Verhältnis zwischen Reaktions- und Phasenseparationsgeschwindigkeit bestimmt. Die durch die Temperaturerhöhung bedingte Abnahme der Viskosität des Systems äußert sich in einer schnelleren Phasenseparation. Der gleichzeitige Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit des Epoxidharz-Systems wird dadurch kompensiert, so daß das Verhältnis zwischen Reaktions- und Phasenseparationsgeschwindigkeit mit zunehmender Härtungstemperatur konstant bleibt.

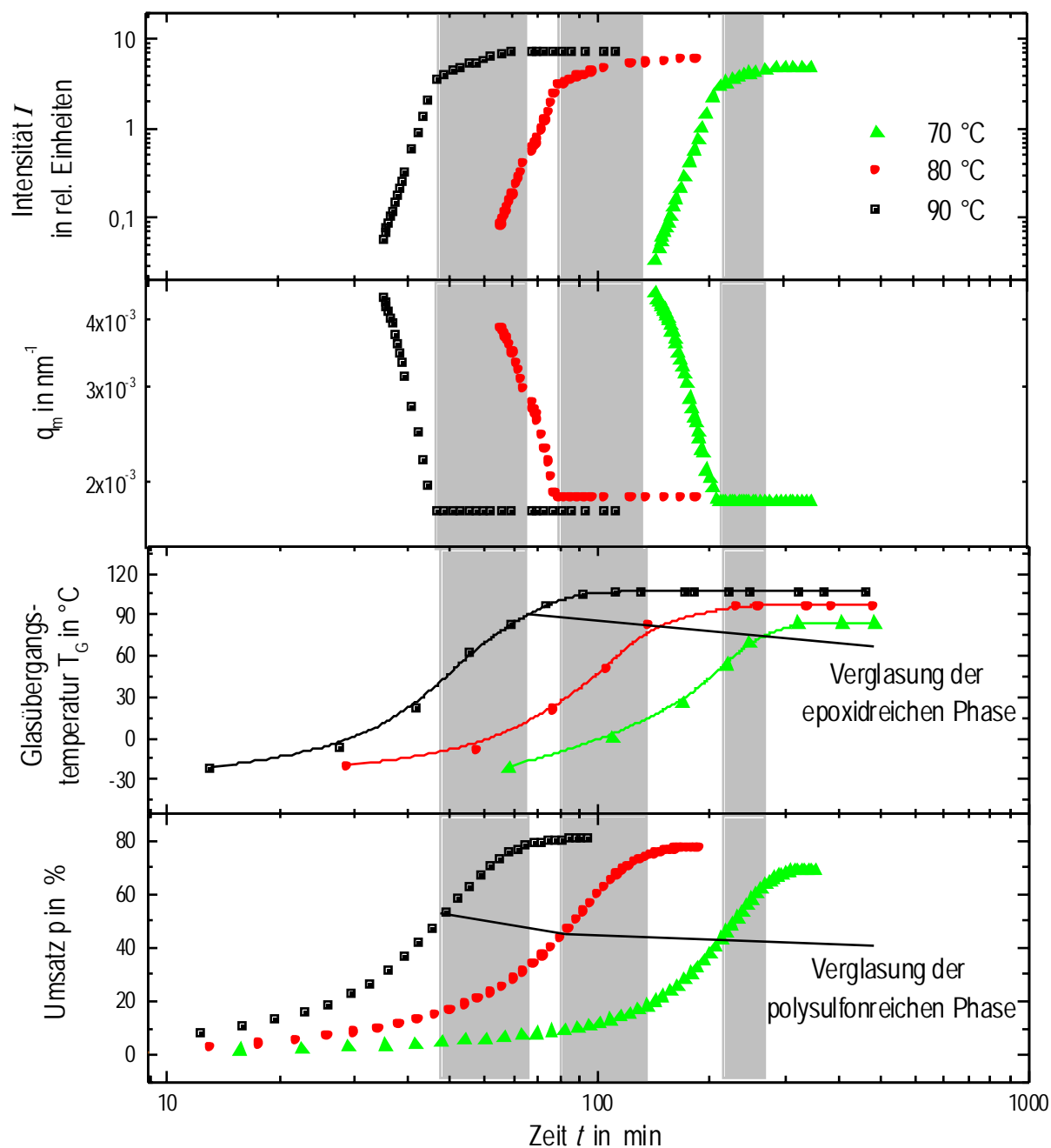


Abb. 9.15: Zeitliche Entwicklung des Umsatzes, der Glasübergangstemperatur, des Streuvektors maximaler Intensität und der dazugehörigen Intensität des Epoxidharz-Systems DGEBA/HHPA/2,4-EMI im Verhältnis 120 g : 100 g : 2,4 g mit 25 Gew.-% Polysulfon ($M_n = 4900 \text{ g/mol}$, $M_w = 10 \text{ g/mol}$); Härtungstemperatur $T = 80 \text{ °C}$.

Daraus resultiert eine von der Härtungstemperatur weitgehend unabhängige Endmorphologie, was sich in ähnlichen Endwerten der Streuvektoren äußert. Aus den Ergebnissen zur Untersuchung des Epoxidharz-Systems mit 25 Gew.-% PSU mit der Methode der Kleinwinkellichtstreuung kann gefolgert werden, daß die Kinetik der Phasenseparation hauptsächlich von der Härtungstemperatur abhängt, während das Ende der Entmischung durch die Verglasungen der Phase, die die Matrix bildet, bestimmt wird. Der Mechanismus der Phasenseparation wird für dieses System durch die Härtungstemperatur kaum beeinflusst. Die Ergebnisse zeigen, daß die Methode der Kleinwinkellichtstreuung neben Aussagen zur Entmischungskinetik eine Möglichkeit bietet, die Verglasungszeiten beider Phasen zu bestimmen.

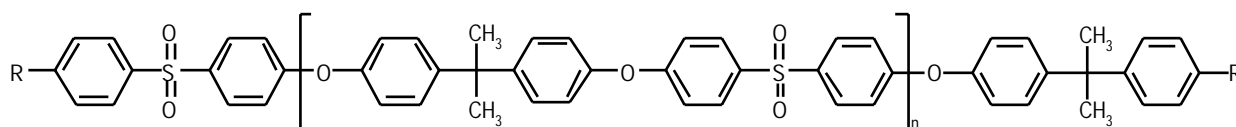
9.2 Endmorphologien mit reaktiven Polysulfonen

In diesem Abschnitt wird der Einfluß von Polysulfonen mit reaktiven Endgruppen auf die Endstruktur des Epoxidharz-Systems untersucht. Die reaktiven Endgruppen des Polysulfons verändern die Mischbarkeit der Komponenten. Auf diese Weise erhält man einige Systeme, die während der Härtung nicht phasenseparieren. Andere Systeme entmischen sich weiterhin während der Härtung, reagieren jedoch mit der epoxidreichen Phase. Die in diesem Abschnitt untersuchten Polysulfone mit reaktiven Endgruppen sind in den *Tab. 9.1* und *9.2* dargestellt.

Aufgrund der veränderten Mischbarkeiten der Polysulfone mit unterschiedlichen Gruppen im Epoxidharz-System entstehen nach der Polymerisation unterschiedliche Endstrukturen. Sie sind in *Abb. 9.16* zusammengefaßt. Der Anteil der Polysulfone beträgt jeweils 10 Gew.-%. Während die Proben mit PHA-PSU-Cl und PSU-COOH-8.9 vollständig homogen sind (nicht dargestellt), erhält man für Proben mit HO-PSU-Cl, HO-PSU-OH, Epoxid-PSU-Cl und PSU-COOH-1.6 phasenseparierte Strukturen, die der des Epoxidharz-Systems mit 10 Gew.-% chlorterminiertem Polysulfon gleichen. Die epoxidreiche Phase bildet dabei jeweils die Matrix, in der die polysulfonreiche Phase fein verteilt vorliegt. Die Partikelgröße variiert zwischen 0,5 bis 2 µm. Es fällt auf, daß die Partikelgröße um so kleiner wird, je höher der Gehalt an funktionellen Gruppen des Polysulfons ist.

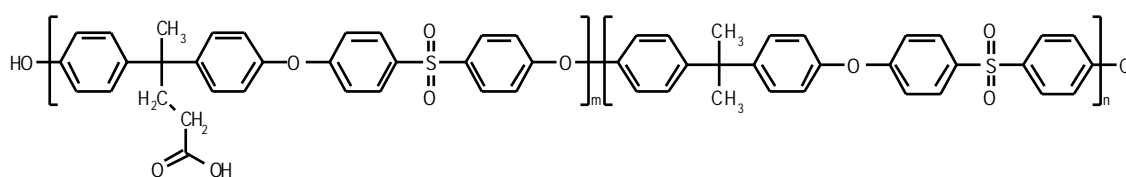
9.2 Endmorphologien mit reaktiven Polysulfonen

Tab. 9.1: Strukturformel der Polysulfone mit reaktiven Endgruppen. Die Endgruppen, Molekulargewichte und Abkürzungen der Polysulfone sind in der dazugehörigen Tabelle dargestellt.



R	Abkürzung	M_n in g/mol	M_w in g/mol
53,3%OH, 46,7%Cl	HO-PSU-Cl	7900	22500
98,1%OH, 1,8%Cl	HO-PSU-OH	5000	11000
51,4% Glycidylether, 48,6% Cl	Epoxid-PSU-Cl	8300	21000
46,3% Phthalsäureanhydrid, 53,7%Cl	PHA-PSU-Cl	5950	11800

Tab. 9.2: Strukturformel eines Polysulfons mit Säuregruppen (statistisches Copolymeres). Der molare Anteil der Säuregruppe, die Molekulargewichte und Abkürzungen sind in der dazugehörigen Tabelle dargestellt.



Molarer Anteil der Repetiereinheit m in %	Abkürzung	M_n in g/mol	M_w in g/mol
1,6	PSU-COOH-1.6	7950	23000
8,9	PSU-COOH-8.9	3500	9800

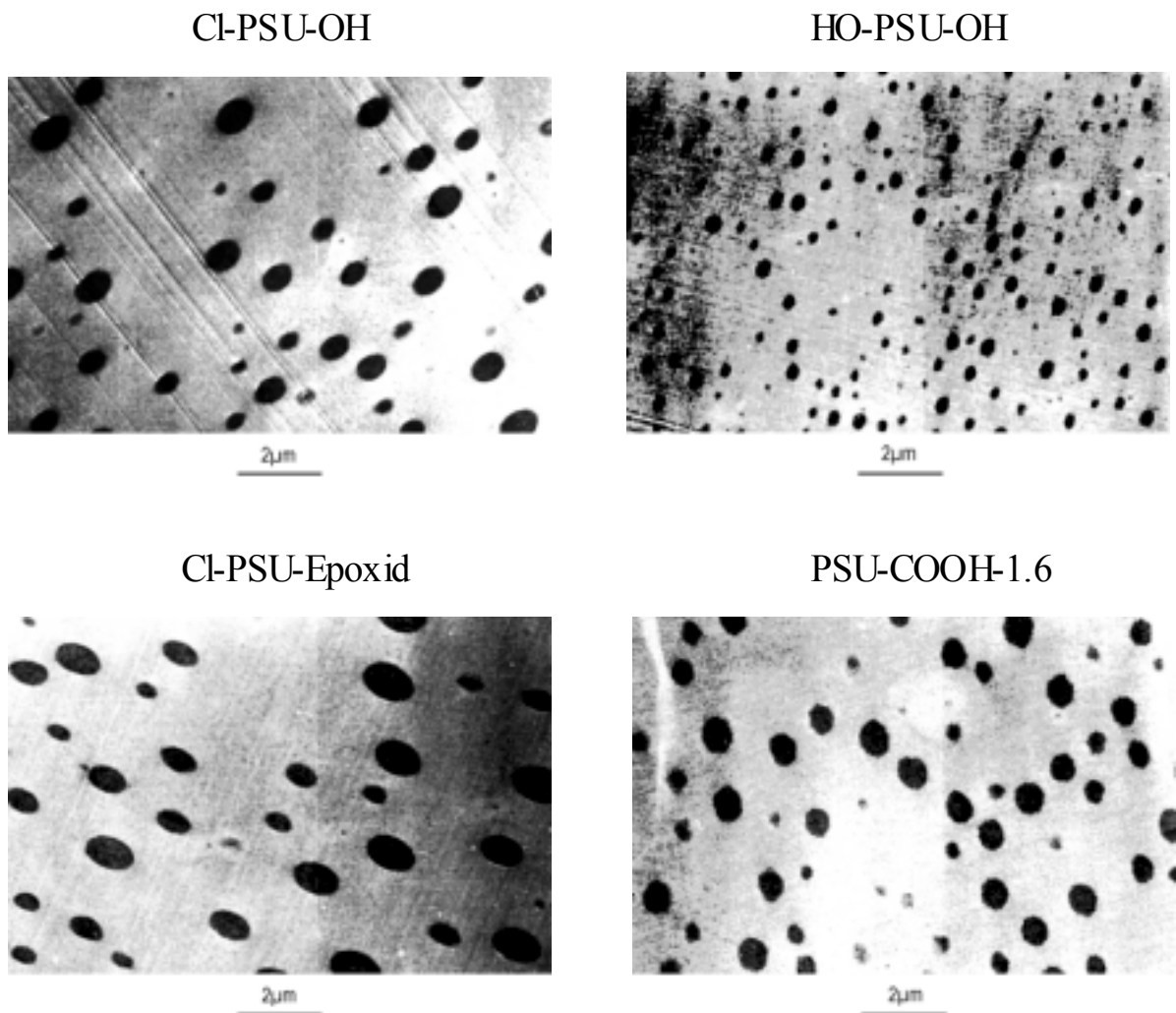


Abb. 9.16: TEM-Aufnahmen des Epoxidharz-Systems DGEBA/HHPA/2,4-EMI im Verhältnis 120 g : 100 g : 2,4 g, das 10 Gew.-% unterschiedlich funktionalisierte Polysulfone enthält. (Härtungstemperatur $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$; die Abkürzungen der Polysulfone sind in den Tab. 9.1 und 9.2 erklärt).

9.3 Vergleich reaktiver und nichtreaktiver Polysulfone

Untersuchungen zur Reaktionskinetik der mit Polysulfonen gefüllten Epoxidharz-Systeme ergeben, daß sie in zwei Klassen eingeteilt werden können, in solche mit reaktiven und solche mit nichtreaktiven Polysulfonen. Daher wird im folgenden Abschnitt stellvertretend für reaktive Polysulfone phthalsäureanhydridterminiertes Polysulfon und für nichtreaktive Polysulfone chlorterminiertes Polysulfon verwendet. Die Ergebnisse im Vergleich zu anderen reaktiven Polysulfonen (siehe *Tab. 9.1* und *9.2*) sind in *Tab. 9.3* zusammengefaßt.

9.3.1 Reaktionskinetik

In der oberen Hälfte von *Abb. 9.17* ist der Reaktionsverlauf des Epoxidharz-Systems für verschiedene Gewichtsanteile des nichtreaktiven chlorterminierten Polysulfons, in der unteren Hälfte von *Abb. 9.17* der für reaktives phthalsäureanhydridterminiertes Polysulfon (PHA-PSU-Cl) dargestellt. Dazu ist jeweils, wie schon in Abschnitt 5.3.2 beschrieben, $(dp/dt)/(1-p)^2$ gegen p aufgetragen. Man erkennt, daß die nach Gleichung (5.4) angepaßten, durchgezogenen Kurvenverläufe gut mit den experimentellen Kurvenverläufen übereinstimmen. Das bedeutet, daß der Reaktionsmechanismus des Epoxidharz-Systems von der Anwesenheit des Füllstoffes Polysulfon nicht beeinflusst wird. Die Umsetzung kann durch eine autokatalytische Reaktion erster Ordnung, welche im Verlaufe der Reaktion in eine diffusionskontrollierte Reaktion übergeht, beschrieben werden. Man erkennt, daß beide Polysulfone unterschiedlichen Einfluß auf die Geschwindigkeitskonstante und die Diffusionskontrolle der Reaktion des Epoxidharz-Systems ausüben. Während die Geschwindigkeitskonstante k_2 der katalysierten Reaktion, die sich aus der Steigung der Geraden zwischen 10 und 50 % Umsatz ergibt, kaum vom Gewichtsanteil des nicht reaktiven Polysulfons beeinflusst wird, nimmt sie mit zunehmendem Gewichtsanteil des reaktiven Polysulfons linear ab. Besonders auffällig ist, daß mit zunehmendem Gewichtsanteil des nichtreaktiven Polysulfons der Beginn der diffusionskontrollierten Reaktion bei niedrigeren Umsätzen beginnt und ein geringeren Endumsatz erreicht wird. Wie schon zuvor erläutert, wird angenommen, daß partiell gelöste Monomere in der polysulfonreichen Phase nicht reagieren und damit die Abnahme des Umsatzes bei hohen PSU-Füllgraden verursachen.

Tab. 9.3: Parameterwerte k_1 , k_2 , p_{end} und b aus den Anpassungen der Gleichung (5.4) ($m = 1$, $n = 1$) an die Meßdaten des Epoxidharzsystems DGEBA/HHPA/2,4-EMI im Verhältnis 120 g : 100 g : 2,4 g, das unterschiedliche Gewichtsanteile Polysulfon enthält. Des weiteren sind die auf den Umsatz normierten Reaktionsschwindungswerte $\Delta S/\Delta p$ angegeben.

Verwendetes PSU	Gew.-% Temperatur °C	k_1 min ⁻¹	k_2 min ⁻¹	p_{end} %	b	$\Delta S/\Delta p$
Cl-PSU-Cl $M_n = 4900$ g/mol	5 / 80	0,0011	0,0348	79	0,047	6,3
Cl-PSU-Cl $M_n = 4900$ g/mol	10 / 80	0,0010	0,0033	79	0,051	5,9
Cl-PSU-Cl $M_n = 4900$ g/mol	15 / 80	9,9E-4	0,0359	78	0,069	5,6
Cl-PSU-Cl $M_n = 4900$ g/mol	20 / 80	0,0011	0,0341	76	0,059	5,1
Cl-PSU-Cl $M_n = 4900$ g/mol	25 / 80	1E-6	0,0347	76	0,061	4,6
Cl-PSU-Cl $M_n = 4900$ g/mol	30 / 80	0,0016	0,0342	73	0,051	3,7
Cl-PSU-Cl $M_n = 4900$ g/mol	25 / 70	7E-5	0,0203	69	0,045	4,6
Cl-PSU-Cl $M_n = 4900$ g/mol	25 / 80	1E-6	0,0347	76	0,061	4,6
Cl-PSU-Cl $M_n = 4900$ g/mol	25 / 90	0,0017	0,0709	81	0,061	4,5

9.3 Vergleich reaktiver und nichtreaktiver Polysulfone

Verwendetes PSU	Gew.-% Temperatur °C	k ₁ min ⁻¹	k ₂ min ⁻¹	p _{end} %	b	ΔS/Δp
Cl-PSU-PHA M _n = 5950 g/mol	10 / 80	0,0014	0,0361	82	0,055	5,7
Cl-PSU-PHA M _n = 5950 g/mol	15 / 80	0,0016	0,0338	80	0,052	5,4
Cl-PSU-PHA M _n = 5950 g/mol	20 / 80	0,0015	0,0332	80	0,048	5,0
Cl-PSU-PHA M _n = 5950 g/mol	25 / 80	0,0014	0,0320	80	0,065	4,7
Cl-PSU-OH M _n = 7900 g/mol	10 / 80	0,0016	0,0371	83	0,049	5,9
HO-PSU-OH M _n = 5000 g/mol	10 / 80	0,0014	0,0382	82	0,050	6,0
Cl-PSU-Epoxid M _n = 8300 g/mol	10 / 80	0,0012	0,0389	82	0,055	5,8
Cl-PSU-PHA M _n = 5950 g/mol	10 / 80	0,0014	0,0361	82	0,055	5,7
PSU-COOH1.6 M _n = 7950 g/mol	10 / 80	0,0013	0,0387	82	0,046	5,9
PSU-COOH8.9 M _n = 3500 g/mol	10 / 80	0,0025	0,0465	81	0,063	5,6

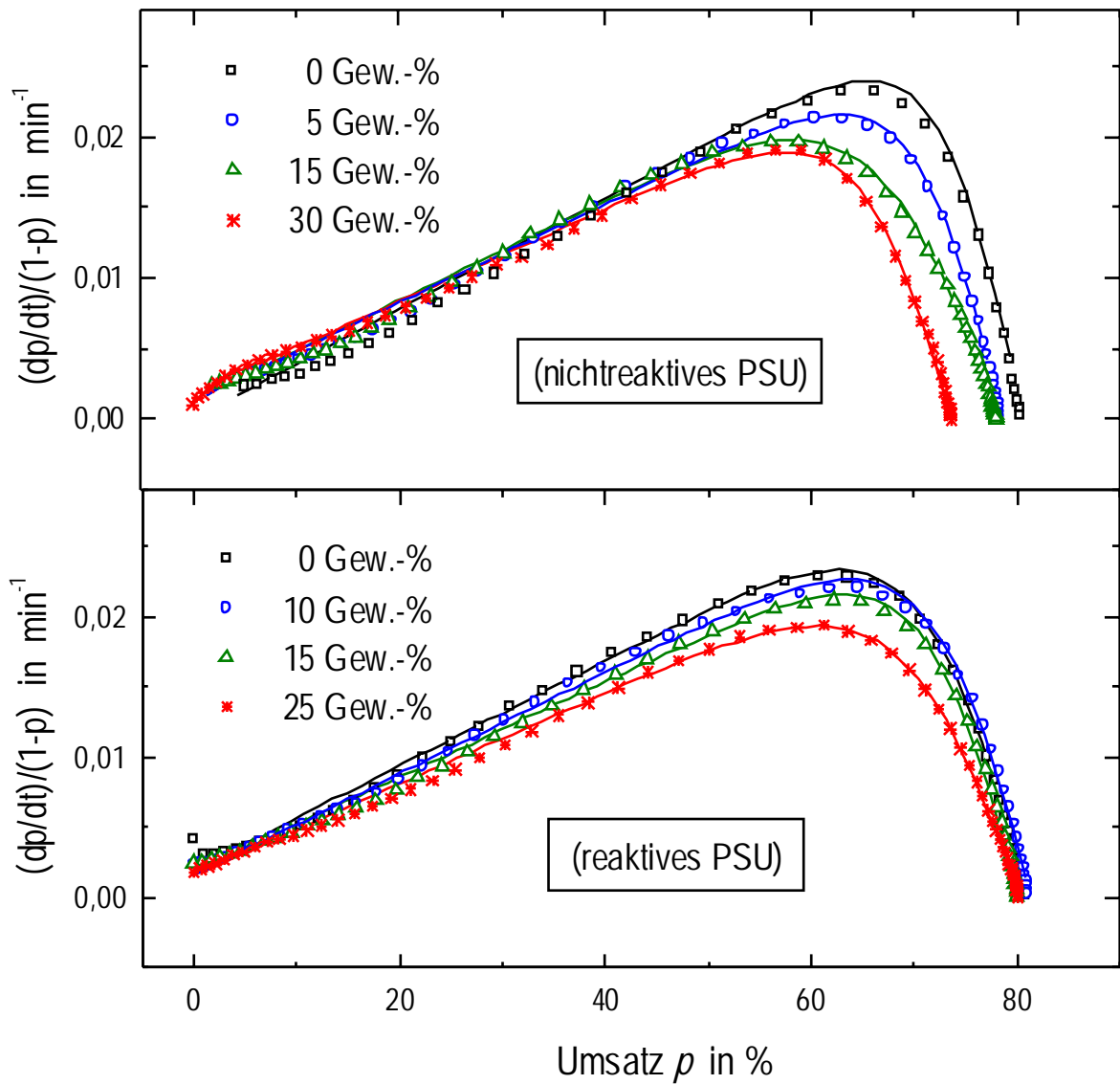


Abb. 9.17: Anpassung von Gleichung (5.4) an die Meßdaten des Epoxidharz-Systems DGEBA/HHPA/2,4-EMI im Verhältnis 120 g : 100 g : 2,4 g für verschiedene Gewichtsanteile des chlorterminierten Polysulfons (obere Hälfte, $M_n = 4900$ g/mol, $M_w = 11100$ g/mol, Endgruppen: 99,9% Cl, 0,1% OH) und für verschiedene Gewichtsanteile des phthalsäureanhydridterminierten Polysulfons (untere Hälfte, $M_n = 5950$ g/mol, $M_w = 11800$ g/mol, Endgruppen: 46,3% PHA, 53,7% Cl); Härtungstemperatur $T = 80$ °C, die durchgezogene Linie entspricht der Kurvenanpassung, die Symbole sind Meßwerte.

9.3.2 Reaktionsschwindigkeit

In Abb. 9.18 sind die zeitaufgelösten Reaktionsschwindungswerte des Epoxidharz-Systems für verschiedene Gewichtsanteile des chlorterminierten Polysulfons aufgetragen. Man erkennt, daß die Reaktionsschwindungen sämtlicher Proben mit zunehmender Reaktionszeit etwa gleich schnell sigmoidal zunehmen, während der Betrag der Schwindungswerte vom Gewichtsanteil

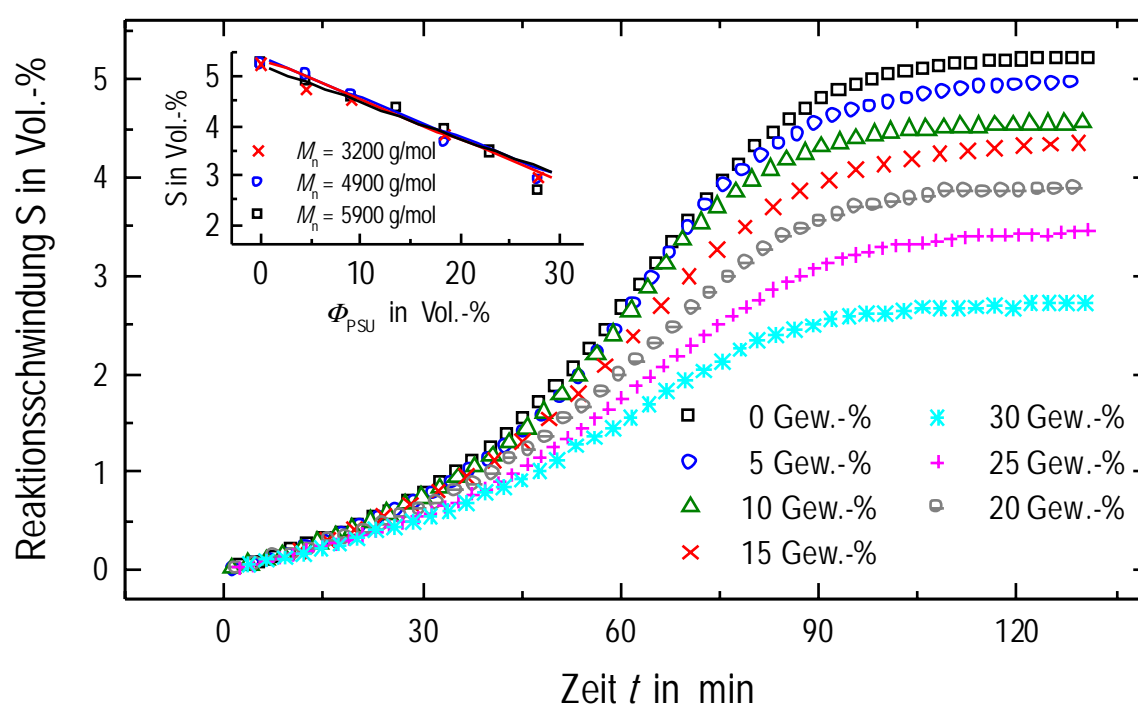


Abb. 9.18: Zeitaufgelöste Reaktionsschwindigkeit des Epoxidharz-Systems DGEBA/ HHPA/2,4-EMI im Verhältnis 120 g : 100 g : 2,4 g mit verschiedenen Gewichtsanteilen chlortermierter Polysulfone ($M_n = 4900$ g/mol, $M_w = 11100$ g/mol); Härtungstemperatur $T = 80$ °C. Im oberen Diagramm ist der Einfluß der Molmasse des chlortermierten Polysulfons auf die Endwerte der Reaktionsschwindigkeit dargestellt. Die Molmassen der chlortermierten Polysulfone betragen 1) $M_n = 3200$ g/mol, $M_w = 6500$ g/mol, 2) $M_n = 4900$ g/mol, $M_w = 11100$ g/mol, 3) $M_n = 5900$ g/mol, $M_w = 13800$ g/mol.

des Polysulfons abhängig ist. Die obere linke Graphik in Abb. 9.18 zeigt, daß das Molekulargewicht des Polysulfons keinen Einfluß auf die Reaktionsschwindungswerte des Epoxidharz-Systems besitzt, während die Endwerte der Reaktionsschwindung linear mit zunehmendem Volumenanteil des nichtreaktiven Polysulfons abnehmen. Dabei verhält sich das Epoxidharz-System wie ein ideal schwindendes gefülltes System. Die Auftragungen der Reaktionsschwindungen des Epoxidharz-Systems mit verschiedenen Gewichtsanteilen des nichtreaktiven Polysulfons als Funktion des Umsatzes zeigen lineare Zusammenhänge, wie in Abb. 9.19 dargestellt ist. Die Abnahme der Steigung der Geraden entspricht dabei der Zunahme des Volumenanteils des nichtreaktiven Polysulfons. Die lineare Abhängigkeit der Reaktions-

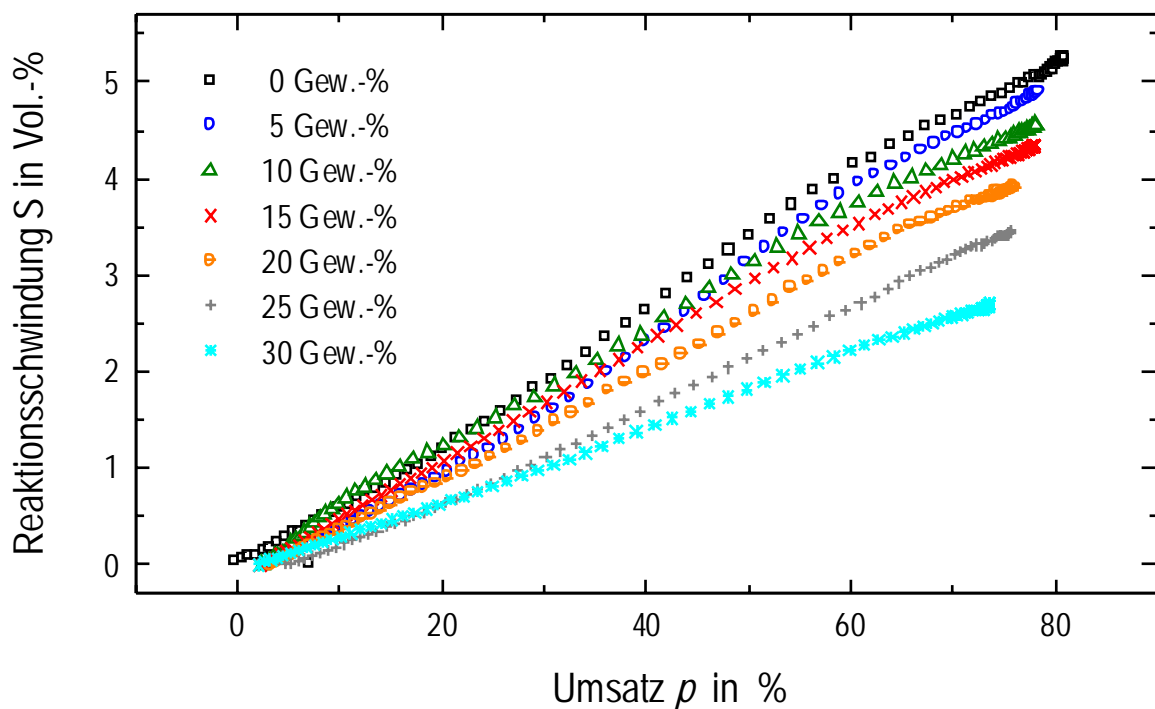


Abb. 9.19: Reaktionsschwindung des Epoxidharz-Systems DGEBA/HHPA/2,4-EMI im Verhältnis 120 g : 100 g : 2,4 g mit verschiedenen Gewichtsanteilen eines chlortermierten Polysulfons ($M_n = 4900 \text{ g/mol}$, $M_w = 11100 \text{ g/mol}$) als Funktion des Umsatzes. (Härtungstemperatur $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$).

9.3 Vergleich reaktiver und nichtreaktiver Polysulfone

schwindung vom Umsatz belegt, daß die während der Reaktion auftretende Phasenseparation keinen Einfluß auf die Reaktionsschwindung ausübt. Zum Vergleich sind in *Abb. 9.20* die zeitaufgelösten Reaktionsschwindungswerte des Epoxidharz-Systems für verschiedene Gewichtsanteile des phthalsäureanhydridterminierten Polysulfons aufgetragen. Der Verlauf der Schwindung entspricht weitestgehend dem Reaktionsschwindungsverlauf des Epoxidharz-Systems, das chlorterminiertes Polysulfon enthält. Allerdings nimmt mit steigendem Gewichtsanteil an phthalsäureanhydridterminiertem Polysulfon die Zeit bis zum Erreichen des

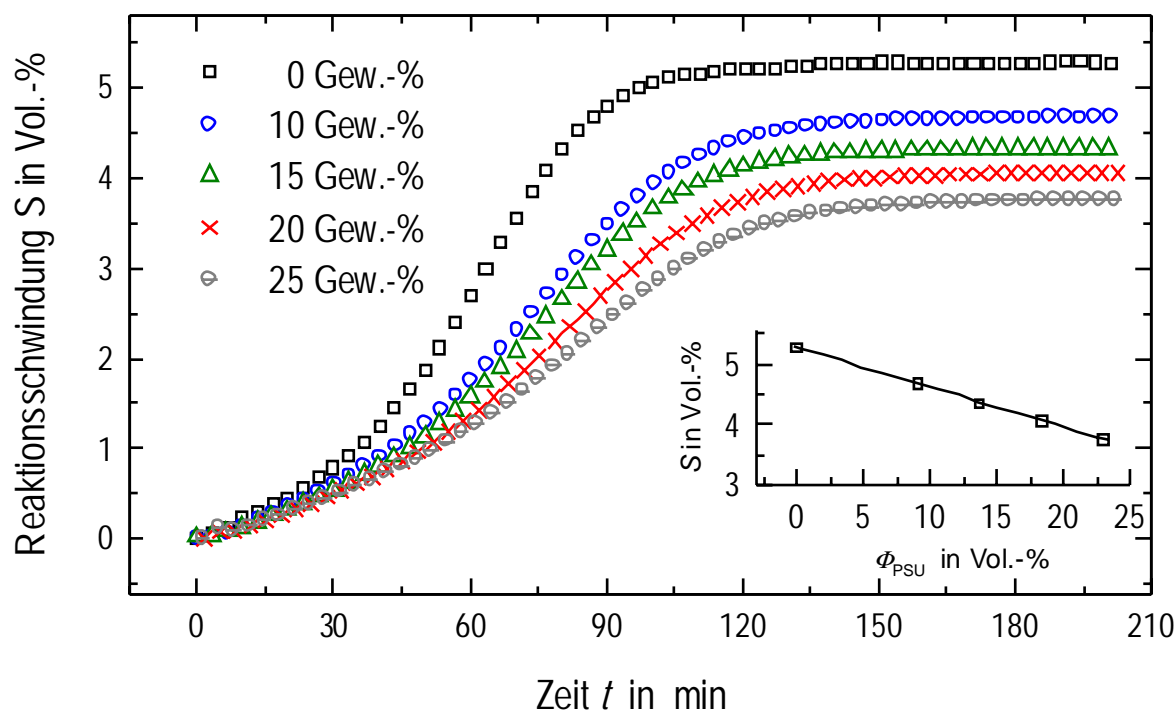


Abb. 9.20: Zeitaufgelöste Reaktionsschwindung des Epoxidharz-Systems DGEBA/ HHPA/2,4-EMI in Verhältnis 120 g : 100 g : 2,4 g mit verschiedenen Gewichtsanteilen eines phthalsäureanhydridterminierten Polysulfons ($M_n = 5950$ g/mol, $M_w = 11800$ g/mol, Endgruppen: 46,3% PHA, 53,7% Cl); Härtungstemperatur $T = 80$ °C. Im unteren Diagramm sind die Schwindungsendwerte als Funktion des Gewichtsanteils des phthalsäureanhydridterminierten Polysulfons dargestellt.

Schwindungsendwertes zu. Dies wird auf den Einbau des reaktiven Polysulfons zurückgeführt. Die Graphik rechts unten in *Abb. 9.20* zeigt, daß die Endwerte der Reaktionsschwindung entsprechend dem System, das chlorterminiertes Polysulfon enthält, mit zunehmendem Volumenanteil des reaktiven Polysulfons abnehmen. Nach Normieren auf den Volumenanteil des Harzes und Auftragung der Reaktionsschwindung als Funktion des Umsatzes erhält man wiederum Geraden, deren Steigungen dem reinen Epoxidharz-System entsprechen.

9.3.3 Mechanische Moduln und Glasübergangstemperaturen

Abb. 9.21 zeigt den Speicher- und Verlustanteil des komplexen Schubmoduls des Epoxidharz-Systems als Funktion der Temperatur für verschiedene Gewichtsanteile eines chlorterminierten Polysulfons. Das reine Epoxidharz-System besitzt den höchsten Speichermodul. Der Speichermodul im Glaszustand beträgt 1 GPa, der im kautschukelastischen Zustand 10 MPa. Die Glasübergangstemperatur liegt bei 142 °C (bestimmt aus dem Maximum des Verlustmoduls, Heizrate $\beta = 2$ K/min). Wegen der mehrphasigen Struktur der Gemische sind zwei Glasübergangstemperaturen zu erkennen. Sie zeigen sich deutlich an den beiden Maxima der Verlustmoduln. Die niedrigeren Glasübergangstemperaturen liegen bei etwa 135 °C und sind der epoxidreichen Phase zuzuordnen, während die höheren Glasübergangstemperaturen im Bereich von 165 bis 178 °C zur polysulfonreichen Phase gehören. Die Werte der Speichermodule der Gemische liegen deutlich unterhalb der des reinen Epoxidharz-Systems. Sie sind im Glaszustand unabhängig vom Gewichtsanteil des Polysulfons und betragen 500 MPa. Die abnehmende Glasübergangstemperatur der polysulfonreichen Phase mit steigendem Gehalt an PSU wird auf eine zunehmende Mischbarkeit der polysulfonreichen Phase mit dem Epoxidharz zurückgeführt. Es ist anzunehmen, daß sich dadurch auch das Verhältnis der Harz- und Härterkomponente in der epoxidreichen Phase ändert. Dies bewirkt eine Abnahme der Netzwerkichte der epoxidreichen Phase und äußert sich in geringeren Modulwerten und einer niedrigeren Glasübergangstemperatur.

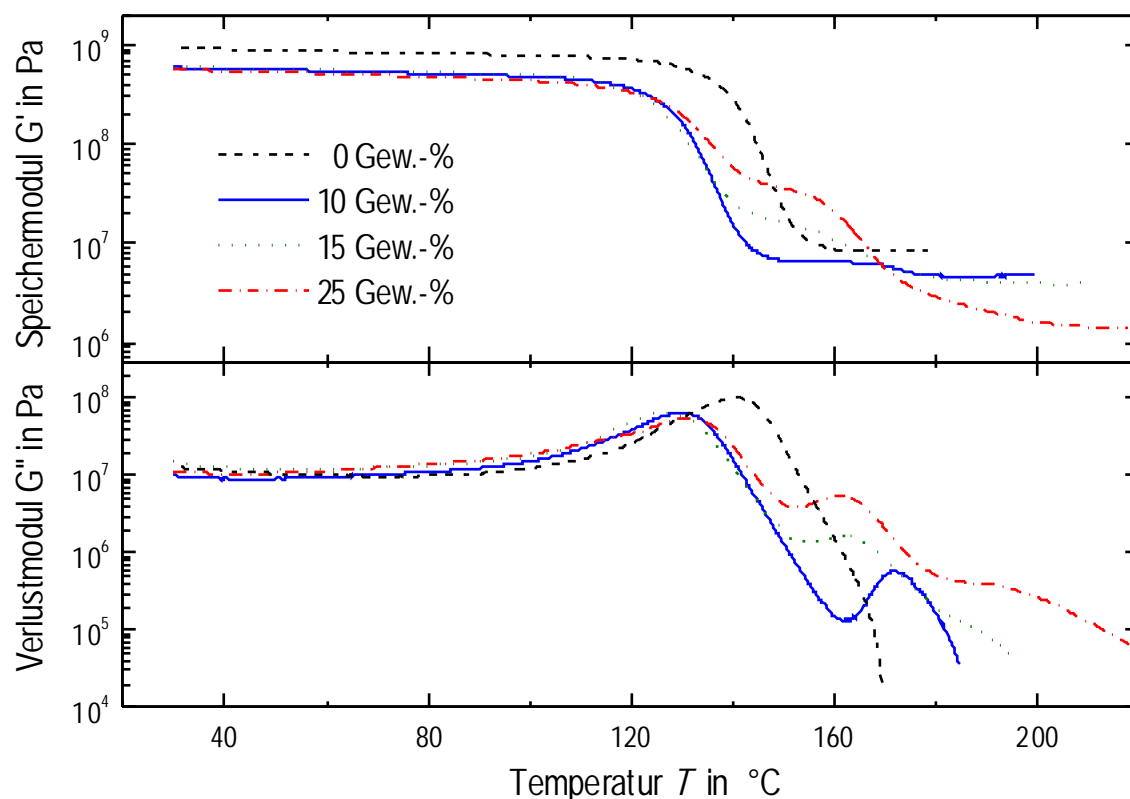


Abb. 9.21: Speicher- und Verlustanteil des komplexen Schubmoduls des Epoxidharz-Systems DGEBA/HHPA/2,4-EMI im Verhältnis 120 g : 100 g : 2,4 g in Abhängigkeit vom Gewichtsanteil eines chlor-terminierten Polysulfons ($M_n = 4900$ g/mol, $M_w = 11100$ g/mol, Härtungstemperaturen: $T = 80$ $^{\circ}\text{C}$ für 24 h, dann $T = 200$ $^{\circ}\text{C}$ für 30 min, Heizrate $\beta = 2$ K/min, Frequenz $f = 1$ Hz).

In Abb. 9.22 sind die kalorimetrisch bestimmten Glasübergangstemperaturen der polysulfonreichen Phase für verschiedene Gewichtsanteile chlorterminierter Polysulfone unterschiedlicher molekularer Größe dargestellt (Heizrate: 20 K/min). Zum Vergleich sind die Glasübergangstemperaturen reiner Polysulfone eingezeichnet. Sie steigen mit zunehmendem Molekulargewicht des Polysulfons an und sind in jedem Fall höher als die Werte der polysulfonreichen Phasen im Epoxidharz-System. Bei den Glasübergangstemperaturen der polysulfonreichen Phase erkennt man deutlich, daß sie mit zunehmendem Gewichtsanteil an PSU abnehmen und zwar um so stärker, je geringer das Molekulargewicht des Polysulfons ist. Dieser Trend ist auf die stärkere Mischbarkeit niedermolekularen Polysulfons mit den Komponenten des Epoxidharz-Systems zurückzuführen und bestätigt die Annahme, daß die

vergrößerten Endstrukturen der Gemische des Epoxidharz-Systems (siehe Abb. 9.7) mit hochmolekularem Polysulfon eine Folge der geringeren Verträglichkeit der Komponenten sind. Die Glasübergangstemperaturen der epoxidreichen Phasen sind nicht dargestellt. Sie sind unabhängig vom Gewichtsanteil des Polysulfons und liegen ungefähr 5 °C unterhalb des reinen Epoxidharz-Systems bei 135 °C. Es ist anzunehmen, daß diese Abnahme auf ein verändertes Verhältnis der Harz- und Härterkomponente in der epoxidreichen Phase zurückzuführen ist.

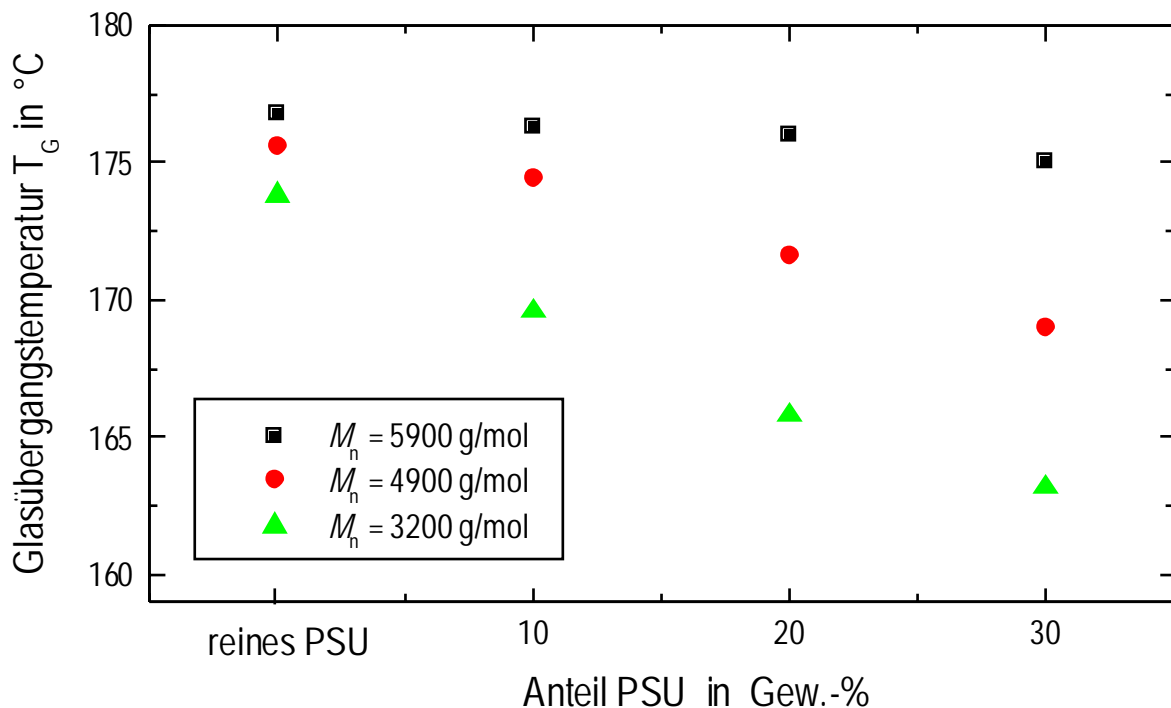


Abb. 9.22: Glasübergangstemperaturen der polysulfonreichen Phase des Epoxidharz-Systems DGEBA/HHPA/2,4-EMI im Verhältnis 120 g : 100 g : 2,4 g bei verschiedenen Gewichtsanteilen von chlorteminierten Polysulfonen unterschiedlicher molekularer Größe (1) $M_n = 3200$ g/mol, $M_w = 6500$ g/mol, 2) $M_n = 4900$ g/mol, $M_w = 11100$ g/mol, 3) $M_n = 5900$ g/mol, $M_w = 13800$ g/mol). Die Proben wurden 24 h bei 80 °C gehärtet und dann mit einer Heizrate $\beta = 20$ K/min auf 220 °C bis zum vollständigen Umsatz ausgehärtet. Die Heizrate zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur beträgt 20 K/min.

9.3 Vergleich reaktiver und nichtreaktiver Polysulfone

In Abb. 9.23 sind die Speicher- und Verlustmoduln des komplexen Schubmoduls des Epoxidharz-Systems als Funktion der Temperatur für verschiedene Gewichtsanteile eines phthalsäureanhydridterminierten Polysulfons dargestellt. Sämtliche homogenen Gemische besitzen nur eine Glasübergangstemperatur bei 145 °C. Bis zu einem Gewichtsanteil von 20 Gew.-% PSU sind die Werte der Module und Glasübergangstemperaturen annähernd identisch mit dem reinen Epoxidharz-System. Ab 25 Gew.-% PSU liegt der

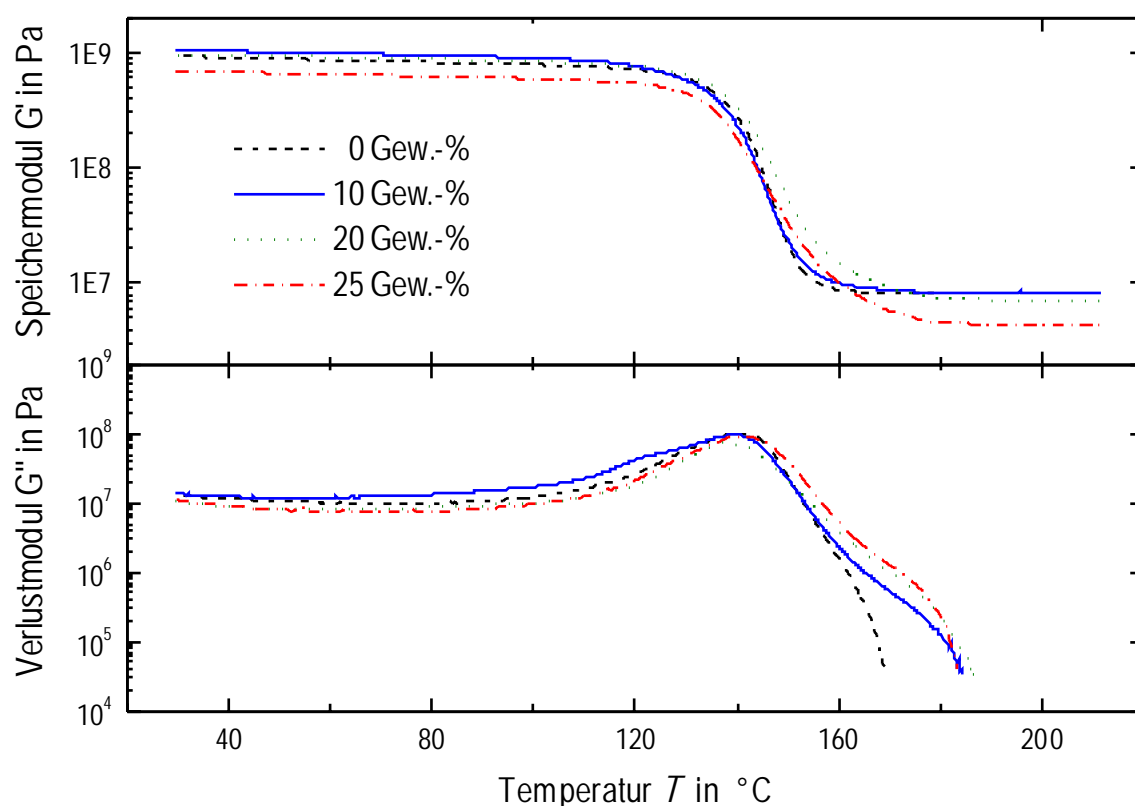


Abb. 9.23: Speicher- und Verlustanteil des komplexen Schubmoduls des Epoxidharz-Systems DGEBA/HHPA/2,4-EMI im Verhältnis 120 g : 100 g : 2,4 g in Abhängigkeit vom Gewichtsanteil eines phthalsäureanhydridterminierten Polysulfons ($M_n = 5950$ g/mol, $M_w = 11800$ g/mol, Endgruppen: 46,3% PHA, 53,7% C, Härtungstemperaturen: $T = 80$ °C für 24 h, dann $T = 200$ °C für 30 min, Heizrate $\beta = 2$ K/min, Frequenz $f = 1$ Hz).

Modulwert ungefähr eine halbe Dekade unterhalb der Werte der anderen Proben. Die Glasübergangstemperatur nimmt jedoch nicht ab.

Ein Vergleich der beiden Epoxidharz-Systeme, die chlor- bzw. phthalsäureanhydrid-terminiertes Polysulfon enthalten, zeigt, daß die Glasübergangstemperaturen und Modulwerte des Systems mit phthalsäureanhydridterminiertem Polysulfon unabhängig vom Gewichtsanteil höhere Werte besitzen. Dies wird auf den reaktiven Einbau des phthalsäureanhydrid-terminierten Polysulfons bei der Härtung zurückgeführt. Des weiteren resultieren aus der zunehmenden Mischbarkeit des nicht reaktiven Polysulfons mit dem Epoxidharz (in der polysulfonreichen Phase) mit zunehmendem PSU-Gehalt bzw. abnehmender PSU-Kettenlänge ebenfalls niedrigere Modulwerte und niedrigere Glasübergangstemperaturen.

9.3.4 Kerbschlagzähigkeit

Das unterschiedliche Verhalten der Moduln und der Glasübergangstemperaturen der Systeme mit reaktivem bzw. nicht reaktivem PSU ist auch in den Werten der Kerbschlagzähigkeit wiederzuerkennen. *Abb. 9.24* zeigt, daß die Kerbschlagzähigkeit des Epoxidharz-Systems mit phthalsäureanhydridterminiertem Polysulfon höhere Werte besitzt als das mit chlorterminiertem Polysulfon. Man sieht, daß die Kerbschlagzähigkeit des Epoxidharz-Systems mit reaktivem Polysulfon mit steigendem Gewichtsanteil an Polysulfon zunimmt. Bei einem Gewichtsanteil von 25 Gew.-% PSU wird eine fast um den Faktor zwei höhere Kerbschlagzähigkeit gegenüber dem reinen Epoxidharz-System erreicht. Diese Abhängigkeit ist sicherlich auf die reaktive Anbindung der polysulfonreichen Phase an die epoxidreiche Phase zurückzuführen. Die Kerbschlagzähigkeit des Epoxidharz-Systems mit nichtreaktivem Polysulfon nimmt hingegen mit steigendem Gewichtsanteil des Polysulfons stark ab, so daß bei einem Gewichtsanteil von 25 Gew.-% PSU die Kerbschlagzähigkeit nur noch etwa 10% der Kerbschlagzähigkeit des reinen Epoxidharz-Systems beträgt. Die hier gefundene Abnahme der Schlagzähigkeit des Epoxidharz-Systems mit chlorterminiertem Polysulfon mit zunehmendem Gewichtsanteil an Polysulfon steht im Gegensatz zu Ergebnissen von Martinez *et al.* [136], die eine Zunahme der Schlagzähigkeit von Epoxidharz-Systemen mit nichtreaktivem PSU beobachtet haben. Diese unterschiedlichen Ergebnisse sind vermutlich auf die wesentlich kleineren Molekulargewichte (Faktor 10 kleiner) des in der vorliegenden Arbeit verwendeten Polysulfons zurückzuführen.

9.3 Vergleich reaktiver und nichtreaktiver Polysulfone

Um den Einfluß sämtlicher in der vorliegenden Arbeit untersuchter Polysulfone auf die Kerbschlagzähigkeit des gefüllten Epoxidharz-Systems miteinander vergleichen zu können, wurden die Kerbschlagzähigkeiten an Proben mit 10 Gew.-% Thermoplast bestimmt (siehe Abb. 9.25). Die Molekulargewichtsunterschiede zwischen den in dieser Arbeit verwendeten Polysulfonen sind gering, so daß der Einfluß des Molekulargewichtes auf die Kerbschlagzähigkeit des gefüllten Epoxidharz-Systems vernachlässigt werden kann. Es fällt auf, daß alle Systeme, die reaktive Polysulfone enthalten, höhere Schlagzähigkeiten als das

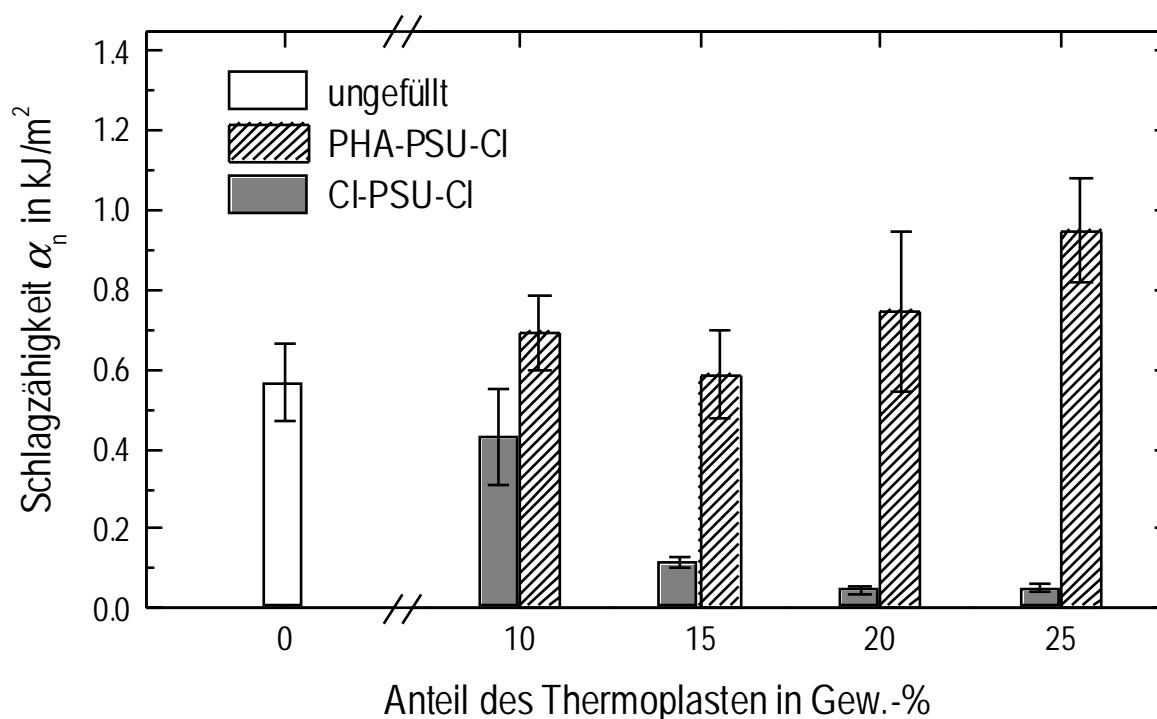


Abb. 9.24: Kerbschlagzähigkeit des reinen Epoxidharz-Systems DGEBA/HHPA/2,4-EMI im Verhältnis 120 g : 100 g : 2,4 g sowie der Kerbschlagzähigkeiten des gleichen Epoxidharz-Systems, das mit verschiedenen Gewichtsanteilen eines chlorterminierten Polysulfons ($M_n = 4900$ g/mol, $M_w = 11100$ g/mol) und eines phthalsäureanhydridterminierten Polysulfons ($M_n = 5950$ g/mol, $M_w = 11800$ g/mol, Endgruppen: 46,3% PHA, 53,7% C) gefüllt ist (Härtungstemperaturen $T = 80$ °C für 24 h, dann $T = 200$ °C für 30 min, Probendimension: 80 mm × 10 mm × 2 mm).

reine Epoxidharz-System besitzen, während das nichtreaktive chlorterminierte Polysulfon eine Senkung der Schlagzähigkeit des Epoxidharz-Systems bewirkt. Ein Vergleich der funktionalisierten Polysulfone untereinander läßt erkennen, daß die Schlagzähigkeit mit zunehmendem Gehalt an funktionellen Endgruppen zunimmt (vergleiche HO-PSU-Cl und HO-PSU-OH). Auch die Mischbarkeit der Komponenten hat einen starken Einfluß auf die

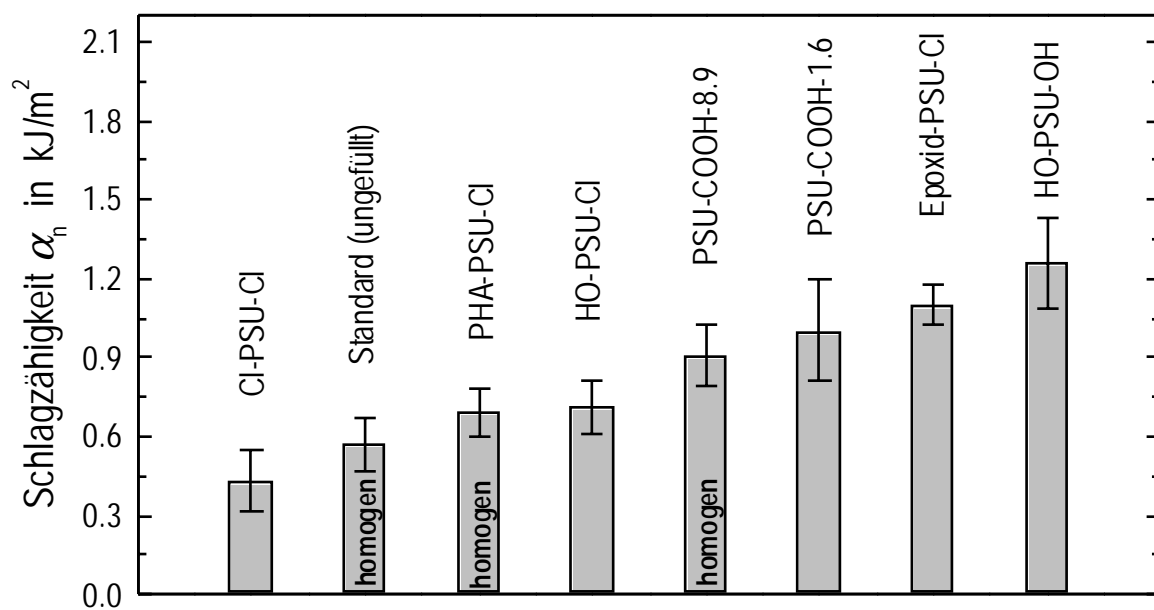


Abb. 9.25: Einfluß der verwendeten Polysulfone auf die Kerbschlagzähigkeit des gefüllten Epoxidharz-Systems DGEBA/HHPA/2,4-EMI im Verhältnis 120 g : 100 g : 2,4 g. Der Gewichtsanteil der Polysulfone am Epoxidharz-System beträgt jeweils 10 Gew.-% (Härtungstemperaturen $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ für 24 h, dann $T = 200$ für 30 min, Probendimension: 80 mm \times 10 mm \times 2 mm).

Schlagzähigkeit. So ist die Schlagzähigkeit der homogenen Probe PSU-COOH-8.9 ($\alpha_n = 0,9\text{ kJ/m}^2$) niedriger als die der heterogenen Probe PSU-COOH-1.6 ($\alpha_n = 1,0\text{ kJ/m}^2$), obwohl der Gehalt an funktionellen Gruppen höher ist. Das Epoxidharz-System mit HO-PSU-OH besitzt zwar aufgrund des hohen Gehaltes an funktionellen Gruppen (98,1 % OH-Endgruppen) und der heterogenen Struktur die höchste Schlagzähigkeit aller in dieser

9.3 Vergleich reaktiver und nichtreaktiver Polysulfone

Arbeit untersuchten Proben ($\alpha_n = 1,2 \text{ kJ/m}^2$), die Zunahme der Schlagzähigkeit des Epoxidharz-Systems sollte jedoch für das System mit Polysulfon, das Glycidylether-Endgruppen enthält, bei gleichem Gehalt an funktionellen Gruppen am stärksten sein. Diese Annahme ergibt sich aus der Tatsache, daß das System mit glycidyletherterminiertem Polysulfon (Epoxid-PSU-Cl) bei niedrigerem Gehalt an funktionellen Gruppen (51,4 % Glycidylether-Endgruppen) ungefähr die gleiche Schlagzähigkeit besitzt ($\alpha_n = 1,1 \text{ kJ/m}^2$) wie das System mit PSU, das 98,1 % OH-Endgruppen enthält.

Die Ergebnisse zeigen, daß das für den industriellen Einsatz geforderte Eigenschaftsprofil von Epoxidharz-Systemen (wenig Schwindung, hoher Modulwert, hohe Glasübergangstemperatur und hohe Schlagzähigkeit) am besten durch den Einsatz von reaktiven Polysulfonen, die dem Epoxidharz-System zugegeben werden, erfüllt wird. Da die Reaktionsschwindung vom Volumenanteil des Polysulfons und nicht von der Art des verwendeten Polysulfons abhängt, sind die entscheidenden Kriterien für die Wahl eines Polysulfons die Verarbeitbarkeit und die resultierenden mechanischen Eigenschaften des Epoxidharz-Systems. Der Weg niedermolekulares Polysulfon mit reaktiven Endgruppen als Füllstoff für Epoxidharz-Systeme zu verwenden ist erfolgversprechend, da auf der einen Seite aufgrund der niedrigen Viskosität dieser Systeme eine einfache Verarbeitung möglich ist und auf der anderen Seite aus der reaktiven Anbindung des Polysulfons an das Epoxidharz-System gute mechanische Eigenschaften für das gehärtete Epoxidharz-System resultieren. Da die höchste Schlagzähigkeit für heterogene Systeme erhalten wird, sollte Polysulfon mit einem hohem Gehalt an Glycidylether-Endgruppen verwendet werden.

10 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit dem Verständnis der Reaktionsschwindung von sauer gehärteten Epoxidharz-Systemen. Um den Einfluß von Härtparametern, der Molekülstruktur der Monomeren und von Füllstoffen auf das Schwindungsverhalten von Epoxidharz-Systemen untersuchen zu können, wurde ein Dilatometer entwickelt, das die zeitaufgelöste Bestimmung der Reaktionsschwindung während der isothermen Härtung ermöglicht. Es basiert auf einem optoelektronischen Meßverfahren, mit dem die Dimensionen von transparenten und intransparenten Systemen bestimmt werden können. Darüber hinaus ist mit dieser Apparatur eine von der Reaktionsschwindung getrennte Verfolgung des Volumenausdehnungskoeffizienten reaktiver Systeme möglich.

- 1) Zur Untersuchung grundlegender Zusammenhänge zwischen der Härtung von Epoxidharz-Systemen und der Reaktionsschwindung wurde zunächst von einem Modellsystem ausgegangen, das aus Bisphenol A Diglycidylether (Harzkomponente), Hexahydrophthal-säureanhydrid (Härter-komponente) und dem basischen Beschleuniger 2-Ethyl-4-methylimidazol besteht.
 - ◆ Die Ergebnisse aus den Variationen der Härtparameter Temperatur und Beschleunigeranteil erlaubten die Formulierung eines physikalischen Modells für die Reaktionsschwindung. Es basiert auf der Reaktionskinetik des Systems und ermöglicht, die zeitaufgelöste Reaktionsschwindung als Funktion des Temperaturprofils der Härtung zu berechnen. Die Verläufe der berechneten und der experimentell gemessenen Reaktionsschwindung sind annähernd gleich und bestätigen die Modellvorstellung.
 - ◆ Für die Modellbildung wurde die Reaktionsschwindung als Variable des Umsatzes eingeführt. Es zeigte sich, daß zwischen der Reaktionsschwindung und dem Umsatz der Reaktion immer dann eine lineare Beziehung besteht, wenn keine Fehlstellen wie z. B. Poren entstehen. Diese Erkenntnis hat weitreichende Bedeutung, da sie beweist, daß die Reaktionsschwindung nicht vom physikalischen Zustand der Probe abhängt. Außerdem stellt die Steigung von Reaktionsschwindung mit dem Umsatz eine geeignete Größe dar, um unterschiedliche Epoxidharz-Systeme miteinander zu vergleichen. Ferner ist die Schwindungsuntersuchung eine wertvolle Ergänzung zur Kalorimetrie. Da mit ihr

absolute Größen bestimmt werden, ist sie bei langen Reaktionszeiten wesentlich genauer ist als die Methode der Differenzkalorimetrie.

- ◆ Die zur Aufstellung des Modells erforderliche Geschwindigkeitsgleichung des Systems setzt sich aus zwei Termen zusammen. Zu Beginn der Härtung liegt eine autokatalytische Reaktion erster Ordnung vor. Dieser Ansatz beruht auf Untersuchungen zum Reaktionsmechanismus, die zeigen, daß es sich um eine anionische Stufenpolymerisation handelt, bei der die Harzkomponente alternierend mit der Härterkomponente reagiert. Nach der Gelierung überwiegen diffusionskontrollierte Vorgänge, die durch eine Exponentialfunktion gut beschrieben werden können. Ein Vergleich der aus der Geschwindigkeitsgleichung erhaltenen Aktivierungsenergien und Häufigkeitsfaktoren der Reaktion mit Literaturwerten anderer Epoxidharz-Systeme zeigt gute Übereinstimmung.
- ◆ Damit die Reaktionsschwindung als Funktion der Härtungstemperatur berechnet werden konnte, wurde mit Hilfe einer modifizierten Di-Benidetto-Gleichung der Zusammenhang zwischen der Härtungstemperatur und dem Umsatz hergestellt.
- ◆ Der chemische und der thermische Beitrag der Gesamtvolumenänderung nichtisothermer Härtungen konnte mit Hilfe des physikalischen Modells für die Reaktionsschwindung getrennt werden.
- ◆ Ein Vergleich des Verlaufes der Reaktionsschwindung mit dem für dieses System erstmals bestimmten Verlauf des Volumenausdehnungskoeffizienten während der Härtung zeigt, daß der Volumenausdehnungskoeffizient im Gegensatz zur Reaktionsschwindung nur geringfügig vom Umsatz beeinflusst wird, sondern im wesentlichen durch den physikalischen Zustand der Probe gegeben ist.
- ◆ Am genannten Modellsystem mit Harzüberschuß konnten durch Schwindungsuntersuchungen zwei Reaktionen nachgewiesen werden: Die Esterbildung, bei der Harz- und Härterkomponente miteinander reagieren, und die Etherbildung, bei der nur die Harzkomponente mit sich selbst reagiert. Die im Anschluß an die Esterbildung ablaufende Etherbildung bewirkt dabei, bezogen auf den Umsatz, geringere Reaktionsschwindungswerte. Dies konnte durch dynamisch-mechanische Messungen bestätigt werden.

- 2) Bei der Optimierung des Schwindungsverhaltens von Epoxidharz-Systemen spielt die chemische Struktur der Harz- und Härterkomponente wie z. B. der mittlere Abstand zwischen den funktionellen Gruppen, die Funktionalität sowie die Größe der Seitengruppen eine wichtige Rolle. Da die Reaktionsschwindung primär von der mittleren Maschenweite des entstandenen Netzwerkes und nur indirekt von der Molekülstruktur der Komponenten abhängt, lassen sich zwar allgemeine Aussagen treffen, diese müssen jedoch im Einzelfall nicht immer erfüllt sein. Aus der chemischen Modifizierung von Epoxidharz-Systemen ergaben sich folgende Aussagen:
- ◆ Mit zunehmendem Abstand zwischen den funktionellen Gruppen sowie mit wachsender Molekülgröße und Länge der Seitengruppen nimmt die Reaktionsschwindung ab.
 - ◆ Aromatische Seitengruppen wirken sich dabei stärker reduzierend auf die Reaktionsschwindung aus als aliphatische Seitengruppen.
 - ◆ Unterscheiden sich die Grundgerüste nicht, so besitzen lineare Thermoplaste eine geringere Reaktionschwindung als entsprechende Netzwerke.
 - ◆ Bei der Mischung von Harzkomponenten unterschiedlicher Funktionalität treten Übergangseffekte zwischen Thermoplasten und Netzwerken sowie zwischen Netzwerken unterschiedlicher Funktionalität auf. Diese Effekte lassen sich mit den Netzwerkstrukturen der Systeme erklären.
- 3) Um den Einfluß des Schmelzens eines Härters während der Härtung eines Epoxidharz-Systems auf die Reaktionsschwindung untersuchen zu können, wurde Bisphenol A Diglycidylether als Harzkomponente und Bernsteinsäureanhydrid als Härterkomponente mit dem basischen Beschleuniger 2-Ethyl-4-methyl-imidazol umgesetzt.
- ◆ Es konnte nachgewiesen werden, daß die Härterkomponente vor der Härtung im Epoxidharz-System kristallin vorliegt und bei geeigneten Härtungsbedingungen während der Reaktion vollständig schmilzt.
 - ◆ Dabei sind im zeitlichen Verlauf der Gesamtvolumenänderung zwei überlagerte Prozesse, die Reaktionsschwindung des Epoxidharz-Systems und eine Volumenausdehnung zu erkennen. Die Volumenausdehnung konnte dem Schmelzvorgang von Bernsteinsäureanhydrid zugeordnet werden. Ihr Betrag ist größer als der der

Reaktionsschwindung, so daß für das umgesetzte Epoxidharz-System im Vergleich zum nicht umgesetzten System eine Volumenzunahme beobachtet wird.

- 4) Der Einfluß anorganischer Füllstoffe und deren Struktur auf das Schwindungsverhalten des Modellsystems wurde durch Zugabe von Talk, Kalkstein, Wollastonit und silikatische Mikro-Hohlkugeln untersucht.
- ◆ Es konnte festgestellt werden, daß die Partikelform und -größe sowie der Füllstoffgehalt verschiedener Füllstoffe Einfluß auf die Reaktionsschwindung des Epoxidharz-Systems haben. Je nach Partikelform und mittlerer Partikelgröße ergeben sich Abweichungen vom Reaktionsschwindungsverhalten eines ideal gefüllten Epoxidharz-Systems.
 - ◆ Nach Ausschluß von Sedimentationseffekten und Porenbildung konnte ein Modell entwickelt werden, das dieses Verhalten durch das Auftreten von Übergangsschichten zwischen Füllstoff und polymerer Matrix erklärt. Der Übergangsschicht wird dabei eine geringere Netzwerkdicke zugeschrieben, die das abweichende Verhalten erklärt.
- 5) Durch Zugabe von niedermolekularen Polysulfonen, welche mit den Edukten mischbar sind, konnte der Einfluß der chemisch induzierten Phasenseparation des Polysulfons und des Modellsystems auf die Reaktionsschwindung untersucht werden.
- ◆ Es zeigte sich, daß die Reaktionsschwindung zwar entsprechend dem Volumenanteil des Polysulfons abnimmt, jedoch nicht von der Phasenseparation beeinflusst wird.
 - ◆ Untersuchungen zur Reaktionskinetik und zu den Entmischungsvorgängen für verschiedene Füllgrade ermöglichten die Bestimmung eines Phasendiagramms, mit dem die Phasenseparation und die Morphologie gut beschrieben werden können.
 - ◆ Durch Zugabe von Polysulfon wird nicht nur die Reaktionsschwindung deutlich verringert, sondern es können auch die mechanischen Eigenschaften optimiert werden.
 - ◆ Bei Verwendung von Polysulfonen mit reaktiven Endgruppen werden die höchsten Schubmodule, Glasübergangstemperaturen und Kerbschlagzähigkeiten erhalten. Je größer dabei der Gehalt an reaktiven Endgruppen und je höher der Füllgrad ist, desto besser sind die resultierenden Eigenschaften des Systems.

11 Literatur

- [1] F. Lohse, W. Seiz in E. Müller (Hrsg.)
Houben Weyl, Methoden der organischen Chemie, Makromolekulare Stoffe III
Georg Thieme Verlag Stuttgart 1961
- [2] G. Becker, D. Braun (Hrsg.)
Duroplaste, Kunststoff-Handbuch **10**
Carl Hanser Verlag München Wien 1988
- [3] C. A. May, Y. Tanaka
Epoxy Resins Chemistry and Technology
Marcel Dekker New York 1973
- [4] H. Lee, K. Neville
Handbook of Epoxy Resins
Mc Graw-Hill Book Company New York San Francisco Toronto 1967
- [5] K. Dusek
Adv. Polym. Sci. **75** (1985) 1
- [6] M. Shimbo, M. Ochi, Y. Shigeta
J. Appl. Polym. Sci. **26** (1981) 2265
- [7] K. Sato
Prog. Org. Coat. **8** (1980) 143
- [8] N. Kinjo, M. Ogata, K. Nishi, A. Kaneda
Adv. Polym. Sci. **88** (1989) 1
- [9] T. H. Ho, C. S. Wang
J. Appl. Polym. Sci. **51** (1994) 2047
- [10] E. Bittmann, G. W. Ehrenstein
Angew. Makromol. Chem. **258** (1998) 93
- [11] M. Ochi, K. Yamashita, M. Shimbo
J. Appl. Polym. Sci. **43** (1991) 2013

- [12] C. P. Wong
Adv. Polym. Sci. **84** (1988) 64
- [13] S. Asai, U. Saruta, M. Tobita
J. Appl. Polym. Sci. **51** (1994) 1945
- [14] Y. Chekanov, V. N. Korotkov, B. A. Rozenberg, E. A. Dhavadyan, L. M. Bogdanova
Polymer **36** (1995) 2013
- [15] P. Karrer, S. Corbel, J. C. Andre, D. J. Lougnot
J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. **30** (1992) 2715
- [16] A. Tappe, U. Matschinske, B. Sander, H. J. Timpe
Zahn-Mund-Kieferheilkd. **78** (1990) 721
- [17] W. Fisch, W. Hoffmann
J. Polym. Sci. **12** (1954) 497
- [18] W. Fisch, W. Hoffmann
Makromol. Chem. **44-46** (1961) 8
- [19] M. R. Keena
J. Appl. Polym. Sci. **33** (1987) 1725
- [20] S. Montserrat, C. Flaque, P. Pages, J. Malek
J. Appl. Polym. Sci. **56** (1995) 1413
- [21] W. H. Park, J. K. Lee
J. Appl. Polym. Sci. **67** (1998) 1101
- [22] W. H. Park, J. K. Lee, K. J. Kwon
Polymer J. **28** (1996) 407
- [23] Y. Tanaka, H. Kakiuchi
J. Appl. Polym. Sci. **7** (1963) 1063
- [24] Y. Tanaka, H. Kakiuchi
J. Appl. Polym. Sci. **A2** (1964) 3405
- [25] E. M. Woo, J. C. Seferis
J. Appl. Polym. Sci. **40** (1990) 1237

- [26] M. K. Antoon, J. L. Koenig
J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. **19** (1981) 549
- [27] J. Luston, Z. Manasek, M. Kulickova
J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem. **A12** (1978) 995
- [28] B. Steinmann
J. Appl. Polym. Sci. **39** (1990) 2005
- [29] B. Steinmann
J. Appl. Polym. Sci. **37** (1989) 1753
- [30] V. Trappe, W. Burchard, B. Steinmann
Makromol. Chem., Macromol. Symp. **45** (1991) 63
- [31] V. Trappe, W. Burchard, B. Steinmann
Macromolecules **24** (1991) 4738
- [32] J. A. Nielsen, S. J. Chen, D. C. Timm
Macromolecules **26** (1993) 1369
- [33] R. Tadros, D. C. Timm
Macromolecules **28** (1995) 7441
- [34] J. Luston, Z. Manasek, M. Kulickova
J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem. **A12** (1978) 983
- [35] R. F. Fischer
J. Polym. Sci. **44** (1960) 155
- [36] L. Matejka, L. Lövy, S. Pokorny, K. Bouchal, K. Dusek
J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. **21** (1983) 2873
- [37] J. M. Barton, I. Harnerton, B. J. Howlin, J. R. Jones, S. Liu
Polymer **39** (1998) 1929
- [38] M. Ito, H. Hata, K. Kamagata
J. Appl. Polym. Sci. **33** (1987) 1843
- [39] V. Jisova
J. Appl. Polym. Sci. **34** (1987) 2547

- [40] J. R. Jones, C. Poncipe, J. M. Barton, W. W. Wright
Polymer **28** (1987) 1358
- [41] N. Bouillon, J. P. Pascault, L. Tighzert
J. Appl. Polym. Sci. **38** (1989) 2103
- [42] A. Farkas, P. F. Strohm
J. Appl. Polym. Sci. **12** (1968) 159
- [43] F. Riccardi, M. M. Joulli, W. A. Romanchick, A. A. Griscavage
J. Polym. Sci., Polym. Letters Ed. **20** (1982) 127
- [44] F. Riccardi, A. Romanchick, M. M. Joulli
J. Polym. Sci., Polym. Letters Ed. **20** (1983) 1475
- [45] J. M. Barton, P. M. Shepard
Makromol. Chem. **176** (1975) 919
- [46] T. J. Dearlove
J. Appl. Polym. Sci. **14** (1970) 1615
- [47] M. S. Heise, G. C. Martin
J. Appl. Polym. Sci. **39** (1990) 721
- [48] M. S. Heise, G. C. Martin
Macromolecules **22** (1989) 99
- [49] J. M. Barton
Adv. Polym. Sci. **72** (1985) 112
- [50] H. Batzer, F. Lohse, R. Schmid
Angew. Makromol. Chem. **29/30** (1973) 349
- [51] F. Lohse, R. Schmid
Chimica **28** (1974) 576
- [52] K. E. Lüttgert, R. Bonart
Colloid Polym. Sci. **254** (1976) 310
- [53] E. H. Erath, M. Robinson
J. Polymer Sci. **C3** (1963) 65

- [54] R. E. Cuthrell
J. Appl. Polym. Sci. (1968) 1263
- [55] DIN ISO 3521 Dezember 1990
- [56] M. Shimbo, M. Ochi, Y. Shigeta
J. Appl. Polym. Sci. **26** (1981) 2123
- [57] R. F. Brady Jr.
J. Macromol.Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys. **C32** (1992) 135
- [58] E. Roth
Dissertation, TH Aachen 1977
- [59] H. V. Boenig N. Walker
Modern Plastics **2** (1961) 123
- [60] M. Fischer, F. Lohse, R. Schmid
Makromol. Chem. **181** (1980) 1251
- [61] M. Shimbo, M. Ochi, K. Arai
Journal of Coatings Technology **56** (1984) 45
- [62] G. Neumann, R. Becker
Plaste und Kautschuk **23** (1976) 26
- [63] I. S. Klaus, W. S. Knowles
J. Appl. Polym. Sci. **10** (1966) 887
- [64] H. Ishida, D. J. Allen
J. Appl. Polym. Sci. **34** (1996) 1019
- [65] J. R. Lee, S. J. Park, S. G. Lee
Annu. Tech. Conf. - Soc. Plast. Eng (1998) 1696
- [66] W. J. Bailey, R. L. Sun
Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.) **13** (1972) 281
- [67] T. A. A. Hasson
Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg 1999

- [68] R. F. Brady JR., F. E. Simon
Proceedings, fifth International Symposium on Ring Opening Polymerization
Blois, France (1986) SC133
- [69] M. R. Piggot, D. Zhang
Polym. Polym. Compos. **3** (1995) 361
- [70] K. Demmler, H. Lawonn
Kunststoffe **60** (1970) 954
- [71] C. Han, K. Lem
J. Appl. Polym. Sci. **28** (1983) 743
- [72] M. Kinkelhaar, S. Muzumdar, L. J. Lee
49th Annual Conference, Composite Institute, The Society of Plastics Industry, Inc. **7-9**
(1994) 1 (5-C)
- [73] M. Kinkelaar, L. J. Lee
J. Appl. Polym. Sci. **45** (1992) 37
- [74] H. J. Booß, K. R. Hauschildt
Kunststoffe **63** (1973) 181
- [75] M. Kinkelaar, S. Muzumbar, B. Wang, Y. Y. Chiu, L. J. Lee
Annu. Tech. Conf. - Soc. Plast. Eng. **28** (1994) 951
- [76] R. R. Hill, S. V. Muzumbar
Polym. Eng. Sci. **35** (1995) 852
- [77] W. Klöcker, O. Walter
Kunststoffberater **10** (1970) 959
- [78] H. S. Katz, J. V. Milewski
Handbook of Fillers for Plastics
Van Nostrand Reinhold New York 1987
- [79] R. Gächter, H. Müller
Taschenbuch der Kunststoff-Additive
2. Auflage Carl Hanser Verlag München 1979 S. 319 ff

- [80] J. B. Griffiths
Plast. Rubber Process. Appl. **13** (1990) 3
- [81] I. Vancso-Szmercsanyi, E. Vöö
Kunststoffe **58** (1968) 907
- [82] K. G. Reinhardt
Plaste und Kautschuk **14** (1967) 459
- [83] J. Kiefer, J. G. Hilborn
Polymer **37** (1996) 5715
- [84] E. Bittmann
Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg 1998
- [85] R. J. J. Williams, B. A. Rozenberg, J. P. Pascault
Adv. Polym. Sci. **128** (1997) 97
- [86] R. W. Venderbosch, H. E. H. Meijer, P. J. Lemstra
Polymer **35** (1994) 4349
- [87] P. W. Atkins
Physikalische Chemie
3. Auflage, Verlag Chemie Weinheim New York 1990, S. 171 ff
- [88] P. J. Flory
Principles of Polymer Chemistry
Cornell University Press 1953 S. 495 ff
- [89] M. L. Huggins
Physical Chemistry of Polymers
Wiley, New York 1958
- [90] G. R. Strobl
The Physics of Polymers
Springer Verlag Berlin Heidelberg New York 1996, S. 83 ff
- [91] J. M. G. Cowie
Chemie und Physik der Polymeren
Verlag Chemie Weinheim New York 1976, S. 41

- [92] W.F. Ostwald
Manual of Physio-Chemical Measurements
MacMillan New York 1894
- [93] N. Bekkedahl
J. Res. Natl. Bur. Stand. **43** (1949) 145
- [94] P. S. Wilson, R. Simha
Macromolecules **6** (1973) 902
- [95] H. L. Parry, H. A. Mackay
SPE-Journal **14** (1958) 22
- [96] J. Niezette, V. Desreux
J. Appl. Polm. Sci. **15** (1971) 1981
- [97] Z. Sobiczewski, Z. Klosowska-Wolkowicz
Kunststoffe **66** (1976) 167
- [98] M. Kinkelaar, S. Muzumdar, L. James
Polym. Eng. Sci. **35** (1995) 823
- [99] K. F. Arndt, A. Schwanz
Plaste und Kautschuk **36** (1989) 435
- [100] W. Heinrigs
Diplomarbeit, IKV Aachen 1976
- [101] G. Menges, E. Roth, K. Grünewald
3R-International **16** (1977) 156
- [102] G. Kalz
Plaste und Kautschuk **36** (1989) 440
- [103] J. de Boer, R. J. Visser, G. P. Melis
Polymer **33** (1992) 1123
- [104] User Manual
Laser scan micrometer LS-3100 Series
Keyence Corporation

- [105] K. Schänzlin
Diplomarbeit, Technische Universität Darmstadt 1998
- [106] E. Hering, R. Martin, M. Stohrer
Physik für Ingenieure
VDI-Verlag Düsseldorf 1988
- [107] H. J. Booß, K. R. Hauschildt
Kunststoffe **70** (1980) 48
- [108] Technisches Datenblatt des Silikonöls AK 350 der Fa. Wacker
- [109] G. Höhne, W. Hemminger, H. J. Flammersheim
Differential Scanning Calorimetry
Springer Verlag Berlin Heidelberg New York 1996, S. 163
- [110] S. Montserrat, D. Flaque, P. Pafes, J. Malek
J. Appl. Polym. Sci. **56** (1995) 1413
- [111] G. Wedler
Lehrbuch der Physikalischen Chemie
Verlag Chemie Weinheim New York 1987, S. 532 ff
- [112] M. Rüllmann
Diplomarbeit, Technische Universität Darmstadt 1998
- [113] Discover 2.98/96.0/4.0.0, User Guide 1996
- [114] G. C. Stevens
J. Appl. Polym. Sci. **26** (1981) 4259
- [115] D. Danil, G. Gauglitz, H. Meier
Photochem. Photobiol. **26** (1977) 225
- [116] K. Horie, H. Hiura, M. Sawada, I. Mita, H. Kambe
J. Polym. Sci. Part A-1 **8** (1970) 1357
- [117] M. A. Corcuera, I. Mondragon, C. C. Riccardi, R. J. Williams
J. Appl. Polym. Sci. **64** (1997) 157
- [118] J. Fournier, G. Williams, C. Duch, G. A. Aldridge
Macromolecules **29** (1996) 7097

- [119] W. Jenniger, J. E. K. Schawe, I. Alig
Polymer **41** (2000) 1577
- [120] H. E. Kissinger
Analytical Chemistry **29** (1957) 1702
- [121] A. T. Di-Benidetto
J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. **25** (1987) 1949
- [122] J. P. Pascault, R. J. J. Williams
J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. **28** (1990) 85
- [123] M. Wenzel
Dissertation in Vorbereitung, Technische Universität Darmstadt
- [124] Y. Tanaka, H. Kakiuchi
J. Appl. Polym. Sci. **7** (1963) 1951
- [125] H. Oehler
Diplomarbeit in Vorbereitung, Technische Universität Darmstadt
- [126] S. Li, J. Shen, X. Chen, R. Chen, X. Luo
J. Macromol. Sci. Phys. **B36**(3) (1997) 357
- [127] C. A. May, Y. Tanaka
Epoxy Resins Chemistry and Technology
Marcel Dekker New York 1973, S. 333
- [128] E. Urbaczewski-Espuche, J. F. Gerard, J. P. Pascault, G. Reffo, H. Sauterau
J. Appl. Polym. Sci. **47** (1993) 991
- [129] U. Zorll
Adhäsion **1** (1973) 8
- [130] J. Grasberger
Staatsarbeit (D 76/14), IKV Aachen 1976
- [131] W. P. Solomko
Plaste und Kautschuk **11** (1975) 858
- [132] F. Chambon, H. H. Winter
Polym. Bull. **13** (1985) 499

- [133] F. Chambon, H. H. Winter
J. Rheol. **31** (1987) 683
- [134] T. Hashimoto, S. Sasaki, H. Kawai
Macromolecules **17** (1984) 2812
- [135] H. Tomita
Prog. Theor. Phys. **72** (1984) 656
- [136] I. Martinez, M. D.Martin, A. Eceiza, P. Oyangurem, I. Mondragon
Polymer **41** (2000) 1027
- [137] H. Lee, K. Neville
Handbook of Epoxy Resins
Mc Graw-Hill Book Company NewYork San Francisco Toronto 1967, S. 5 ff

Lebenslauf

Persönliche Angaben

Name	Marco Holst
Geburtstag	09.12.71
Geburtsort	Bremervörde
Nationalität	deutsch
Familienstand	verheiratet

Ausbildung

08/78-07/82	Grundschule, Selsingen
08/82-07/84	Orientierungsstufe Heinrich-Behnken-Schule Selsingen
08/84-05/91	St. Viti-Gymnasium, Zeven
07/91-06/92	Wehrdienst, Stade
10/92-02/99	Studium der Chemie an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg. Anfertigung der Diplomarbeit in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Löhmannsröben am Institut für Physikalische Chemie. Thema der Arbeit: Synthese und photophysikalische Charakterisierung bichromophorer Anthracenderivate
seit 04/99	Promotionsstudium und wissenschaftlicher Mitarbeiter am Deutschen Kunststoff-Institut.